

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 3529294 A1**

51 Int. Cl. 4:
D06P 3/32

21 Aktenzeichen: P 35 29 294.6
22 Anmeldetag: 16. 8. 85
43 Offenlegungstag: 27. 2. 86

Behördeneigenthum

DE 3529294 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
20.08.84 JP 171521/84

71 Anmelder:
Nippon Kayaku K.K., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
Fhr. von Uexküll, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Graf zu
Stolberg-Wernigerode, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A., Dipl.-Ing.; von
Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 2000
Hamburg

72 Erfinder:
Ajioka, Syohei, Ibaraki, JP; Tanaka, Toshio,
Higashiyamato, Tokio/Tokyo, JP

54 **Verfahren zum Färben von natürlichen Ledern**

Beschrieben wird ein Verfahren zum Färben von natürlichen Ledern unter Verwendung eines Reaktivfarbstoffes mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, ohne daß irgendein Säurebindemittel, irgendeine Säurebindemittel freisetzende Substanz oder irgendein anorganischer Elektrolyt verwendet werden. Es werden gefärbte natürliche Leder mit ausgezeichneter Lichtechtheit, alkalischer Schweiß- und Naßechtheit erhalten.

DE 3529294 A1

BEST AVAILABLE COPY

UEXKÜLL & STOLBERG
PATENTANWÄLTE

BESELERSTRASSE 4
D-2000 HAMBURG 52

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL
DR. ULRICH GRAF STOLBERG
DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE
DIPL.-ING. ARNULF HUBER
DR. ALLARD von KAMEKE

3529294

Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha

11-2 Fujimi 1-chome,
Chiyoda-ku, Tokyo,

Japan

Prio: 20. Aug. 1984
(JP 171521/84)

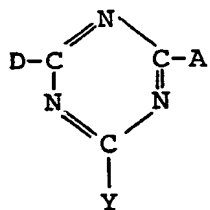
22136 ka/do

August 1985

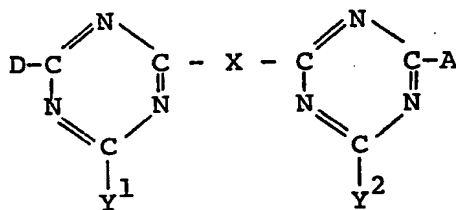
Verfahren zum Färben von natürlichen Ledern

Patentansprüche

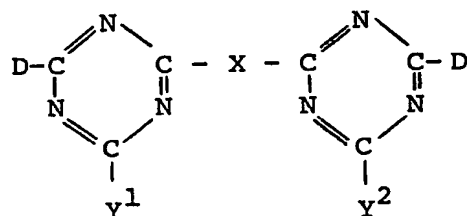
1. Verfahren zum Färben von natürlichem Leder, dadurch gekennzeichnet, daß man das natürliche Leder nach einem Ausziehfarbverfahren unter Verwendung eines Reaktivfarbstoffes mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, färbt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktivfarbstoff eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den durch die Formeln (III) bis (VI) wiedergegebenen Verbindungen ist:



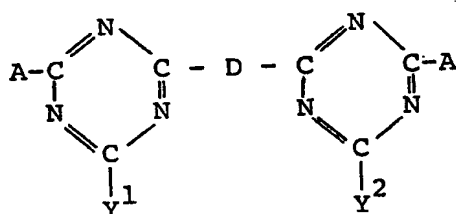
(III),



(IV),



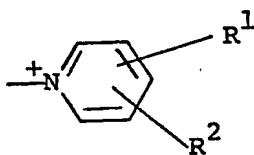
(V) und



(VI),

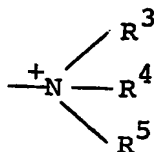
$\text{---}\overset{\text{R}}{\underset{\text{N}}{\text{---}}}\text{---}$ gebunden ist, wobei R ein Wasserstoffatom oder eine $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkylgruppe ist, A eine nichtsubstituierte oder substituierte Aminogruppe, eine $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxygruppe oder eine Phenoxygruppe bedeutet, die nicht mit dem Chromophor reagiert, und X eine Diaminorestgruppe bedeutet, die an die Triazinylgruppe über zwei Aminogruppen gebunden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y und mindestens eines von Y^1 und Y^2 eine quaternäre Pyridiniumgruppe gemäß der Formel



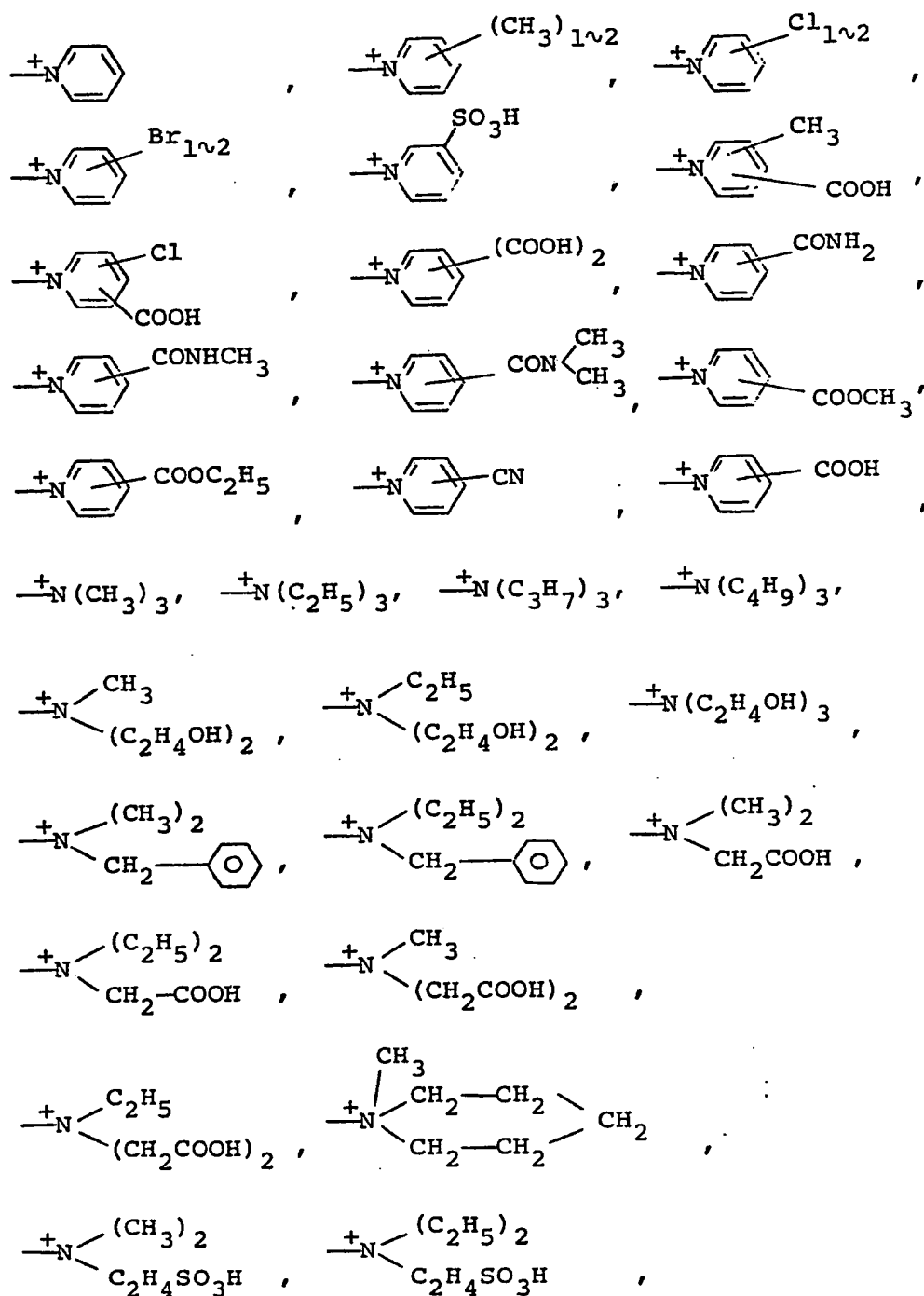
wobei R¹ und R² unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, ein Bromatom, eine Methylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Carbonylgruppe, eine niedere C₁-C₄-Alkoxycarbonylgruppe oder eine Cyanogruppe bedeuten,

oder eine quaternäre Ammoniumgruppe gemäß der Formel

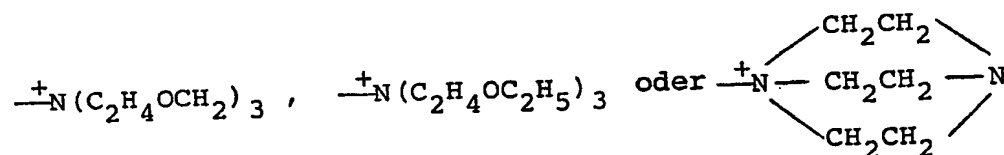


bedeuten, wobei R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine C_1 - C_4 Sulfoalkylgruppe, eine Carboxyalkyl- C_1 - C_4 -Gruppe oder eine Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl- C_1 - C_4 -Gruppe bedeuten, D ein Chromophor von nichtmetallhaltigen Azofarbstoffen, metallhaltigen Azofarbstoffen, Formazanfarbstoffen, Phthalocyaninfarbstoffen oder Anthrachinonfarbstoffen bedeutet, A eine Aminogruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylaminogruppe, eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylaminogruppe, eine C_1 - C_4 -Cyanoalkylaminogruppe, eine β -Sulfoethylaminogruppe, $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NHCH}_2\text{COOH}$, eine Anilinogruppe, mit einem Chloratom, einer Sulfogruppe, einer C_1 - C_4 -Alkylgruppe, einer C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe oder einer Carboxylgruppe substituierte Anilinogruppen, eine N-Methylanilinogruppe, eine N-Ethyl-4-chloranilinogruppe, C_1 - C_4 -Alkoxygruppen, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkoxygruppen, eine Phenoxygruppe, mit einem Chloratom, einer Nitrogruppe, einer Methylgruppe, einer Sulfogruppe oder einer Carboxylgruppe substituierte Phenoxygruppen, eine Morpholingruppe, eine Piperidingruppe oder eine Piperazinogruppe bedeutet und X eine Alkylendiaminogruppe oder eine Arylendiaminogruppe bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Y und eines von Y^1 und Y^2

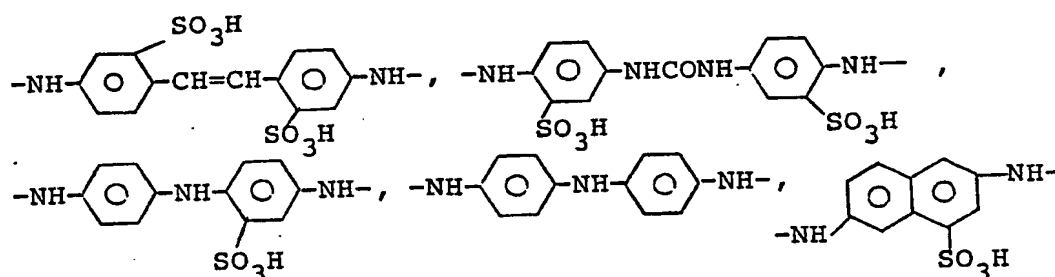


ORIGINAL FILED

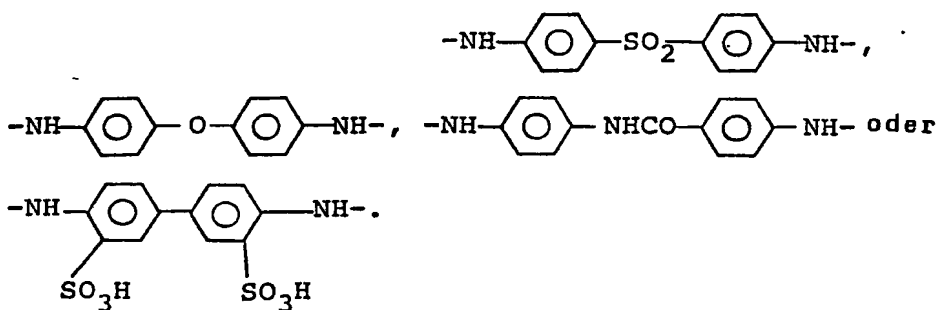


bedeuten, wobei A eine Aminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Ethylaminogruppe, eine Propylaminogruppe, eine Butylaminogruppe, eine Dimethylaminogruppe, eine Diethylaminogruppe, eine N-Methyl-N-Ethylaminogruppe, eine Octylaminogruppe, eine Cyclohexylaminogruppe, eine Monoethanolaminogruppe, eine Diethanolaminogruppe, eine β -Cyanoethylaminogruppe, eine Di- β -cyanoethylaminogruppe, eine β -Sulfoethylaminogruppe, $\text{--NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $\text{--NHCH}_2\text{COOH}$, eine Anilinogruppe, eine o-, m- oder p-Sulfoanilinogruppe, eine 2,5-Disulfoanilinogruppe, eine o-, m- oder p-Toluidinogruppe, eine o-, m- oder p-Methoxyanilinogruppe, eine o-, m- oder p-Chloranilinogruppe, eine 2-Methyl-4-sulfoanilinogruppe, eine 2-Methoxy-4-sulfoanilinogruppe, eine p-Nitroanilinogruppe, eine 2-Sulfo-4-methylanilinogruppe, eine 4-Chlor-2-sulfoanilinogruppe, eine o-, m- oder p-Carboxyanilinogruppe, eine 2-Carboxy-4-sulfoanilinogruppe, eine N-Methylanilinogruppe, eine N-Ethyl-4-chloranilinogruppe, eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine Propoxygruppe, eine Butoxygruppe, eine Methoxyethoxygruppe, eine Ethoxyethoxygruppe, eine Methoxypropoxygruppe, eine Phenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Chlorphenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Nitrophenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Sulfophenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Carboxyphenoxygruppe, eine Morpholinogruppe, eine Piperidinogruppe oder eine Piperadinogruppe bedeutet, X eine Ethyldiaminogruppe, eine 1,3-Propylen-diaminogruppe, eine 1,6-Hexylendiaminogruppe, eine 2-Hydroxy-1,3-propylen-diaminogruppe,

-NHCH₂CH₂OCH₂CH₂NH-, eine 1,4-Phenylendiaminogruppe, eine 1-Methyl-2,6-phenylendiaminogruppe, eine 1,3-Phenylendiaminogruppe, eine 4-Sulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 4,6-Disulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 2-Sulfo-1,4-phenylendiaminogruppe, eine 2,5-Disulfo-1,4-phenyldiaminogruppe, eine 5-Carboxyl-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 2,5-Dimethoxy-1,4-phenyldiaminogruppe, eine 1-N-Methylaminoanilinogruppe, eine 1,2-Phenylendiaminogruppe, eine 2,4,6-Trimethyl-5-sulfo-1,4-phenylendiaminogruppe,



eine 2-Methyl-5-sulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 4-Methyl-1,2-phenylendiaminogruppe,



8-0000

3529294

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen der in den Beispielen 1 bis 136 beschriebenen Farbstoffe verwendet.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von natürlichen Ledern (Naturleder).

Zur Zeit werden natürliche Ledermaterialien hauptsächlich mit sauren Farbstoffen, Direktfarbstoffen, basischen Farbstoffen usw. gefärbt. Die so gefärbten Leder besitzen jedoch keine ausreichende alkalische Echtheit, Naßechtheit usw.. Es ist auch schon ein Färbeverfahren unter Verwendung von Reaktivfarbstoffen versucht worden.

Beim Färben von natürlichen Ledermaterialien mit gewöhnlichen Reaktivfarbstoffen mit einer reaktiven Gruppe oder Gruppen wie einer Monochlortriazinylgruppe, einer Dichlortriazinylgruppe, einer Monofluortriazinylgruppe, einer Vinylsulfonylgruppe und ähnlichen verdirbt das Säurebindemittel, das notwendig ist, um den Reaktivfarbstoff zum Färben des Ledermaterials zu bringen, oder die Substanz, die das Säurebindemittel durch Erwärmen usw. freisetzt, wie z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummetasilikat, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Kaliumpyrophosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumtrichloracetat und ähnliche, die physikalischen Eigenschaften (Festigkeit, Griff usw.) des natürlichen Ledermaterials. Deshalb sind Verfahren zum Färben von natürlichen Ledermaterialien mit gewöhnlichen Reaktivfarbstoffen, kommerziell nicht angewendet worden. Darüber hinaus ist beim Färben von natürlichen Ledern mit sauren Farbstoffen, Direktfarbstoffen oder basischen Farbstoffen die Verwendung einer großen Menge von anorganischen Elektrolyten wie Natriumchlorid, Natriumsulfat und ähnlichen erforderlich. Derartige anorganische Elektrolyte haben nicht nur nachteilige Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des Leders, sondern deren Verwendung ist auch unökonomisch.

- Dementsprechend besteht ein großer Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von gefärbtem natürlichem Leder mit ausgezeichneter Echtheit, insbesondere Lichtechtheit, alkalischer Schweißechtheit und Naßechtheit, bei dem ein Farbstoff
- 5 verwendet wird, der weder die Verwendung eines Säurebindemittels, das die physikalischen Eigenschaften des natürlichen Leders verdirbt, irgendeiner Substanz, die ein Säurebindemittel durch Erhitzen usw. freisetzt, noch eines unwirtschaftlichen anorganischen Elektrolyten erfordert.
- 10 Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Färbeverfahren vorzuschlagen, das ausgezeichnetes gefärbtes natürliches Leder ergibt, ohne daß Säurebindemittel oder irgendwelche Substanzen, die Säurebindemittel freisetzen, noch
- 15 irgendein anorganischer Elektrolyt verwendet werden müssen.
- Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren zum Färben von natürlichen Ledern vorgeschlagen, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man das natürliche Leder nach einem Ausziehfarbe-
- 20 verfahren unter Verwendung eines Reaktivfarbstoffes mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, färbt.
- 25 Die Erfindung betrifft also ein Verfahren zum Färben von natürlichen Ledermaterialien nach einem Ausziehfarbeverfahren, bei dem ein Reaktivfarbstoff mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das Stickstoffatom gebunden ist, in einem
- 30 wässrigen Färbebad verwendet wird.

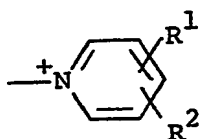
Als Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom

(-N⁺⌵) gemäß Erfindung sei auf die folgenden Gruppen hingewiesen:

5

(1) Eine quaternäre Pyridiniumgruppe gemäß der Formel (I):

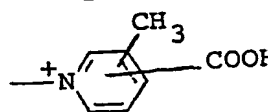
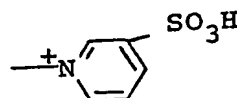
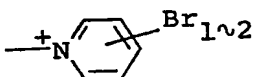
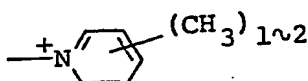
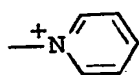
10



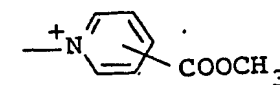
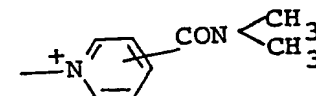
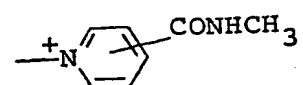
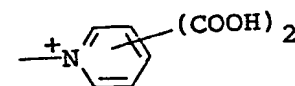
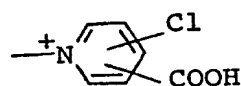
(I) ,

wobei R¹ und R² unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, ein Bromatom, eine Methylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Alkoxy-C₁-C₄-Carbonylgruppe und eine Cyanogruppe bedeuten, wobei folgende Gruppen gemäß Formel (I) erwähnt seien:

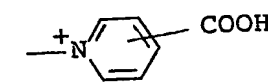
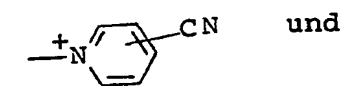
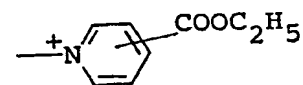
20



25



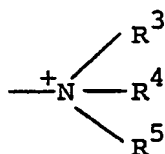
30



35

(2) Eine quaternäre Ammoniumgruppe gemäß der Formel (II):

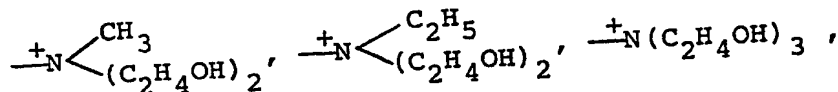
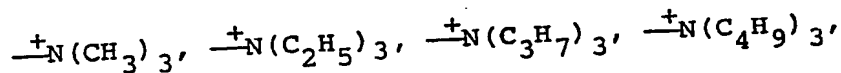
5



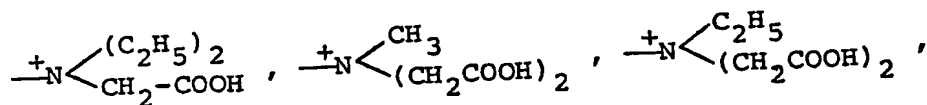
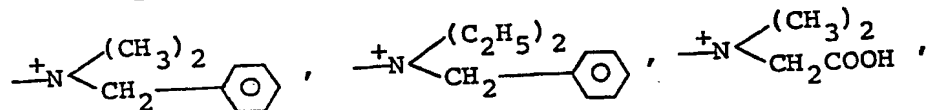
(II)

10 wobei R^3 , R^4 und R^5 unabhängig eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Sulfoalkyl- C_1 - C_4 -Gruppe, eine Carboxyalkyl- C_1 - C_4 -Gruppe und eine Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl- C_1 - C_4 -Gruppe bedeuten und als konkrete Beispiele für die Formel (II) folgende erwähnt seien:

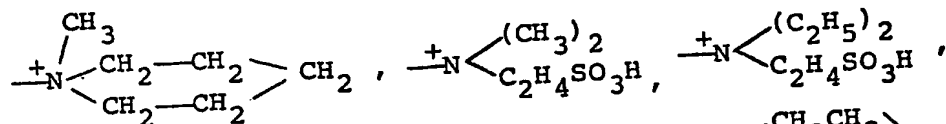
15



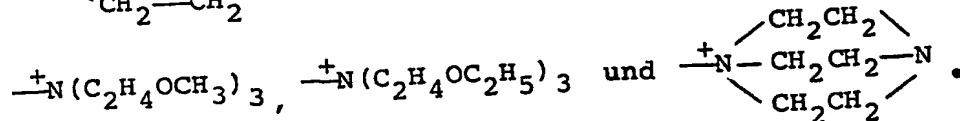
20



25



30

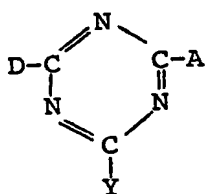


35

Die erfindungsgemäß verwendeten Reaktivfarbstoffe mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das Stickstoffatom (die Stickstoffatome) gebunden ist, werden
5 durch die folgenden Formeln wiedergegeben.

(1) Die Farbstoffe gemäß der Formel (III):

10



(III) ,

15

wobei Y eine Gruppe $\text{-N}^+ \leftarrow$ bedeutet, D ein Chromophor mit mindestens einer wasserlöslichen Gruppe bedeutet und an die Triazinylgruppe über eine Gruppe -N- gebunden ist, wobei R
20

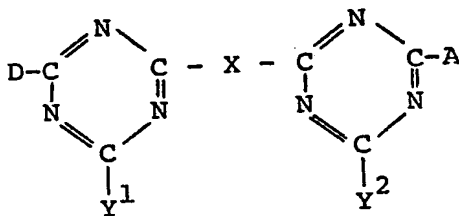
20

ein Wasserstoffatom oder eine $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkylgruppe ist, und A eine nicht substituierte oder substituierte Aminogruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Phenoxygruppe bedeutet, die nicht mit dem Chromophor reagiert.

25

(2) Die Farbstoffe gemäß Formel (IV):

30

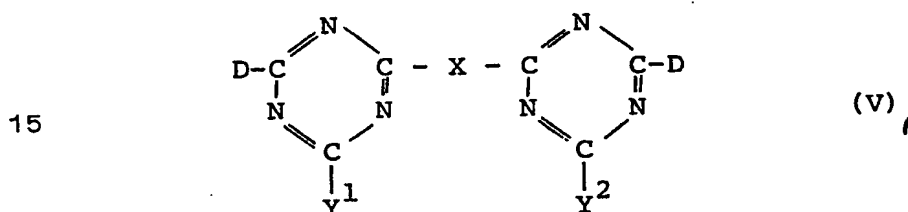


(IV) ,

35

wobei sowohl Y^1 als auch Y^2 die Gruppe $\text{---}^+\text{N} \leftarrow$ sind oder
 5 eines von Y^1 und Y^2 die Gruppe $\text{---}^+\text{N} \leftarrow$ ist und das andere von
 Y^1 und Y^2 ein Chloratom, ein Fluoratom oder ein Chromatom
 bedeutet, X eine Diaminorestgruppe gebunden an die Triazinyl-
 gruppe über zwei Aminogruppen (---NH---) bedeutet und D und A die
 oben angegebene Bedeutung haben.

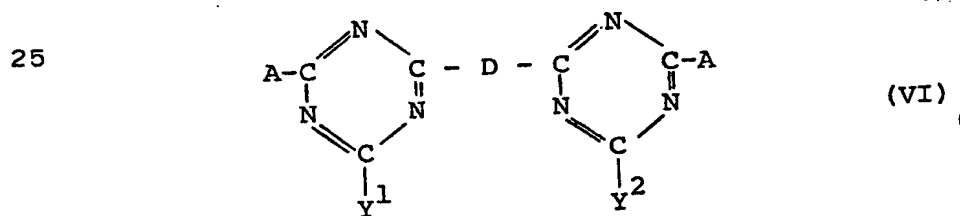
10 (3) Die Farbstoffe gemäß der Formel (V):



wobei D, X, Y^1 und Y^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen.

20

(4) Die Farbstoffe gemäß der Formel (VI):



30

wobei D, A, γ^1 und γ^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen.

5 Als Chromophore gemäß D in den Formeln (III) bis (VI) seien
z.B. solche Chromophoren wie Azofarbstoffe, metallhaltige
Azofarbstoffe, Formazanfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe,
Anthrachinonfarbstoffe usw. genannt, die mindestens eine
wasserlösliche Gruppe wie eine Sulfogruppe oder eine
10 Carboxylgruppe besitzen.

Als nicht substituierte oder substituierte Aminogruppe,
 C_1 - C_4 -Alkoxygruppe oder Phenoxygruppe, die nicht mit dem
Farbstoff reagiert und wiedergegeben ist durch A, seien z.B.
15 folgende Gruppen erwähnt:

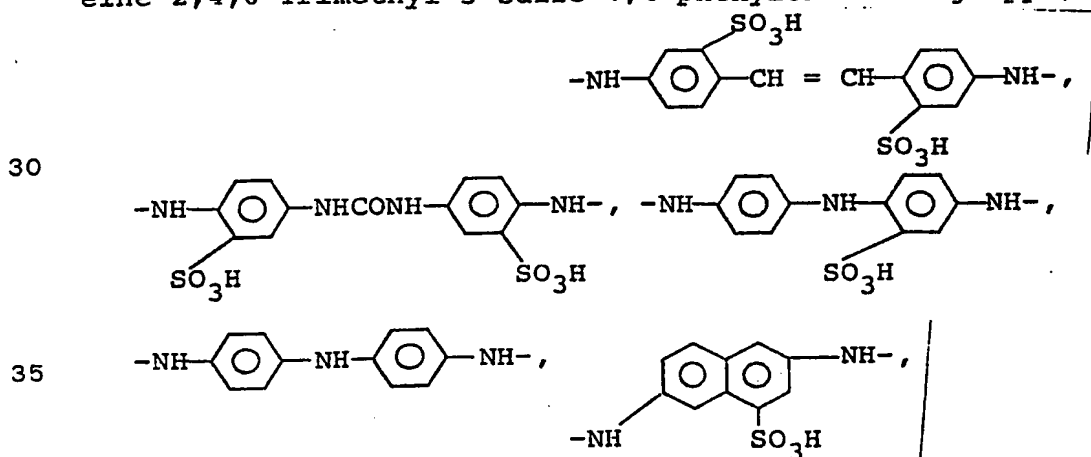
Eine Aminogruppe, Alkylaminogruppen wie eine Methylaminogrup-
pe, eine Ethylaminogruppe, eine Propylaminogruppe, eine
Butylaminogruppe, eine Dimethylaminogruppe, eine Diethylamino-
gruppe, eine N-Methyl-N-Ethylaminogruppe,
20 eine Octylaminogruppe und Cyclohexylaminogruppe, Hydroxyalkyl-
aminogruppen wie eine Monoethanolaminogruppe und eine
Diethanolaminogruppe, Cyanalkylaminogruppen wie eine
 β -Cyanoethylaminogruppe und eine Di- β -cyanoethylaminogruppe,
eine β -Sulfoethylaminogruppe, $-NHC_2H_4SO_3H$, $-NHCH_2COOH$, eine
25 Anilinogruppe, Anilinogruppen, die mit einem Chloratom, einer
Sulfogruppe, einer niederen Alkoxygruppe, einer Nitrogruppe
oder einer Carboxylgruppe substituiert sind, wie eine o-, m-
oder p-Sulfoanilinogruppe, eine 2,5-Disulfoanilinogruppe, eine
o-, m- oder p-Toluidinogruppe, eine o-, m- oder p-Methoxy-
30 anilinogruppe, eine o-, m- oder p-Chloranilinogruppe, eine
2-Methyl-4-sulfoanilinogruppe, eine 2-Methoxy-4-sulfoanilino-
gruppe, eine p-Nitroanilinogruppe, eine 2-Sulfo-4-methyl-
anilinogruppe, eine 4-Chloro-2-sulfoanilinogruppe, eine o-, m-
oder p-Carboxyanilinogruppe und eine 2-Carboxy-4-sulfo-
35 anilinogruppe, eine N-Methylanilinogruppe, eine N-Ethyl-4-
chloranilinogruppe, Alkoxygruppen wie eine Methoxygruppe, eine

ORIGINAL INSPECTED

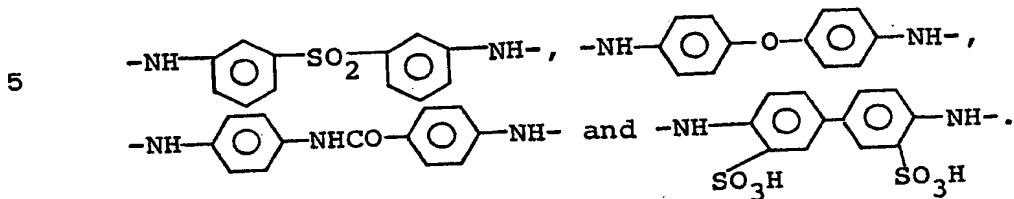
- Ethoxygruppe, eine Propoxygruppe und eine Butoxygruppe, Alkoxyalkoxygruppen wie eine Methoxyethoxygruppe, eine Ethoxyethoxygruppe und eine Methoxypropoxygruppe, eine Phenoxygruppe, Phenoxygruppen, die mit einem Chloratom, einer Nitrogruppe, einer Methylgruppe, einer Sulfogruppe, einer Carboxylgruppe und ähnlichen substituiert sind, wie eine o-, m- oder p-Chlorphenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Nitrophenoxygruppe, eine o-, m- oder p-Sulfophenoxygruppe und eine o-, m- oder p-Carboxyphenoxygruppe, eine Morpholingruppe, eine Piperidingruppe und eine Piperazinogruppe.

Als Diaminorestgruppe für X seien z.B. die folgenden Gruppen genannt:

- Alkylendiaminogruppen wie eine Ethylendiaminogruppe, eine 1,3-Propylendiaminogruppe, einer 1,6-Hexylendiaminogruppe, eine 2-Hydroxy-1,3-propylendiaminogruppe und -NHCH₂CH₂OCH₂CH₂NH-, Arylendiaminogruppen wie eine 1,4-Phenylendiaminogruppe, eine 1-Methyl-2,6-phenylendiaminogruppe, eine 1,3-Phenylendiaminogruppe, eine 4-Sulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 4,6-Disulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 2-Sulfo-1,4-phenylendiaminogruppe, eine 2,5-Disulfo-1,4-phenylendiaminogruppe, eine 5-Carboxy-1,3-phenylendiaminogruppe, eine 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylendiaminogruppe, eine 1-N-Methylaminoanilinogruppe, eine 1,2-Phenylendiaminogruppe, eine 2,4,6-Trimethyl-5-sulfo-1,4-phenylendiaminogruppe,



eine 2-Methyl-5-sulfo-1,3-phenylendiaminogruppe, eine
4-Methyl-1,2-phenylendiaminogruppe,



Der Reaktivfarbstoff gemäß den Formeln (III) bis (VI) kann
15 hergestellt werden durch Umsetzen eines Vorläufers gemäß den
Formeln (III) bis (VI), in denen Y, Y¹ und Y² Chloratome,
Bromatome bzw. Fluoratome sind, mit einem tertiären Amin oder
einem Alkalimetallsalz davon, vorzugsweise in einer wässrigen
Lösung mit einem pH-Wert von 5 bis 9 bei einer Temperatur von
20 45 bis 110°C.

Die natürlichen Leder, die erfindungsgemäß eingesetzt werden,
sind Tierleder, die für Schmuck- und Bekleidungszwecke leicht
zugänglich sind. Als konkrete Beispiele seien Schweinehäute,
25 Kalbshäute, Rind- und Ochsenhäute, Pferdehäute, Schafhäute,
Reptilienhäute und ähnliche erwähnt.

Wenngleich es bevorzugt ist, mit Chromsalzen gegerbte Leder
(Chromgerbung) zu verwenden, ist es auch möglich, Rohhäute vor
30 der Chromgerbung oder mit Tannin gegerbte Leder zu verwenden.

Es können die verschiedensten Verfahrensweisen für die
Durchführung der Färbung des natürlichen Leders gemäß der
vorliegenden Erfindung gewählt werden. Bevorzugt ist jedoch
35 ein Auszieh färbeverfahren.

Bei Verwendung des Auszieh färbeverfahrens wird ein chrom-
gegerbtes Leder wie folgt gefärbt.

Ein Leder, das der Gerbung unter Verwendung von Natriumbi-
5 chromat usw. unterworfen worden ist, wird mit warmem Wasser
behandelt und, wenn Chromsalze in dem chromgegerbten Leder
verbleiben, mit warmem Wasser behandelt, das Natriumbicar-
bonat, Natriumformat, Ammoniak usw. enthält, so daß das
gegerbte Leder einer Neutralisation unterworfen wird. Dann
10 wird das so behandelte Leder in dem Bad, in dem die Neutrali-
sation durchgeführt wurde, oder in einem anderen Bad gefärbt.

Das Leder wird am Anfang in einem wässrigen Färbebad, das den
Reaktivfarbstoff mit mindestens einer S-Triazinylgruppe, an
15 die eine Substituentengruppe mit einem quaternären Stickstoff-
atom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, enthält,
über einen Zeitraum von 20 bis 60 Minuten bei einer Temperatur
von 20 bis 40°C behandelt, so daß der Farbstoff in das Innere
des Leders eindringt. Diese Stufe ist die sogenannte
20 Durchfärbung.

Dann wird das so behandelte Leder 20 bis 60 Minuten bei etwas
höheren Temperaturen als der Durchfärbungsstufe, d.h. bei 40
bis 60°C gefärbt. Nachdem das so gefärbte Leder, falls
25 erforderlich, einer Neutralisationsbehandlung und einer
Fettungsbehandlung nach herkömmlichen Verfahren unterworfen
worden ist, wird das gefettete Leder mit Wasser gewaschen und
getrocknet.

30 Wenn andererseits das Schnellfärbeverfahren angewendet wird,
wird das chromgegerbte Leder, nachdem es mit Natriumbi-
carbonat, Natriumformat usw. als Neutralisationsstufe je nach
Erfordernis behandelt worden ist, in einem wässrigen Färbebad
gefärbt, das den Farbstoff mit mindestens einer S-Triazinyl-
35 gruppe, an die eine Substituentengruppe mit einem quaternären
Stickstoffatom über das quaternäre Stickstoffatom gebunden

ist, über einen Zeitraum von 15 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 40 bis 60°C behandelt. Dann wird das gefärbte Leder einer Fettungsbehandlung nach herkömmlichen Verfahren unterworfen, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

5

Bei Durchführung des Färbens des natürlichen Leders gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der oben beschriebene Farbstoff in einer Menge von bis zu 10 Gew.% des natürlichen Leders verwendet.

10

Auch bei Leder, das noch nicht der Gerbung mit Chromsalzen unterworfen worden ist, oder bei Leder, das mit Tannin gegerbt worden ist, kann das Färben nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

15

Darüber hinaus ist es vorteilhaft, nach dem Färben eine Neutralisierung des Färbebades durchzuführen und dann durch Zugabe eines Fettungsmittels zum Färbebad zu fetten.

20

Um eine bessere alkalische Schweißfestigkeit/Nassfestigkeit des gefärbten Ledermaterials zu erzielen, kann das gefärbte und gefettete Ledermaterial zusätzlich einer Nachbehandlung mit einem Mittel zur Verbesserung der Echtheit bzw. Festigkeit unterworfen werden. Als derartiges Mittel können diejenigen verwendet werden, die für Zellulosefasern eingesetzt werden.

25

Als konkrete Beispiele seien Polymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid, Polyethylenpolyamin und ähnliche genannt. Von diesen sind Polymere von Salzen organischer oder anorganischer Säuren von Diallylamin bevorzugt. Die Behandlung des gefärbten

30

Leders mit dem Echtheits- bzw. Festigungsmittel wird gewöhnlich wie folgt durchgeführt.

35

Das gefärbte Leder, das der Fettungsbehandlung unterworfen worden ist, wird in einer wässrigen Lösung, die 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 10 g/l eines Echtheits- bzw. Festigungsmittels enthält, 5 bis 20 Minuten bei einer

Temperatur von 40 bis 60° behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

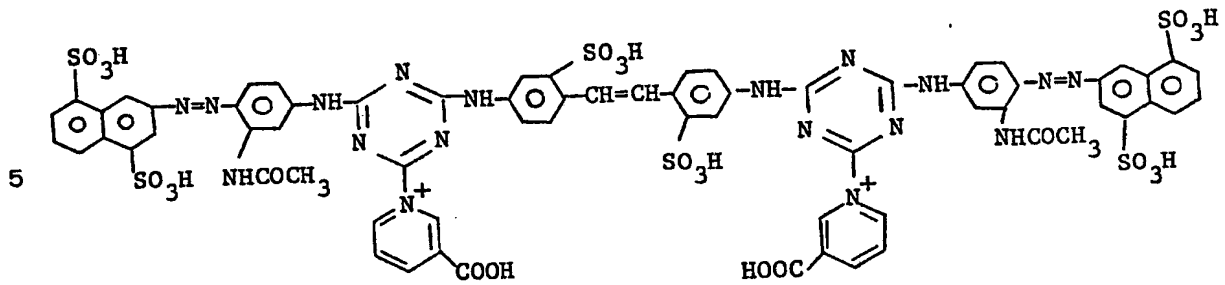
5 Beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Färben von natürlichen
Ledern durch Verwendung eines Reaktivfarbstoffes mit
mindestens einer S-Triazinylgruppe, an die eine Substituenten-
gruppe mit einem quaternären Stickstoffatom über das
quaternäre Stickstoffatom gebunden ist, werden gefärbte
10 natürliche Leder mit ausgezeichneter Echtheit, insbesondere
Lichtehtheit, alkalischer Schweißechtheit und Naßehttheit
erhalten. Da beim erfindungsgemäßen Verfahren keine Säurebin-
demittel, keine Substanzen, die Säurebindemittel freisetzen,
und keine anorganischen Elektrolyte verwendet werden, besitzen
15 die erhaltenen gefärbten natürlichen Leder ausgezeichnete
physikalische Eigenschaften wie Griff und Festigkeit.
Dementsprechend ist das erfindungsgemäße Verfahren von großem
wirtschaftlichen Wert.

20 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher
erläutert.

In den Beispielen werden die Carboxylgruppe und die Sulfo-
gruppe in Form der freien Gruppen wiedergegeben.

25 Beispiel 1:

10 kg Schweinehaut, die mit Natriumbichromat gegerbt und einer
Neutralisationsbehandlung unterworfen worden war, wurden in 20
Liter eines wässrigen Färbekbades gegeben, das 300 g des
30 Farbstoffes gemäß folgender Formel (VII) enthielt:



(VII)

10

Die Temperatur des Färbebades wurde innerhalb von 30 Minuten
 15 auf 45°C erhöht. Das Färben der Schweinehaut wurde dann 45
 Minuten lang bei dieser Temperatur durchgeführt. Der pH-Wert
 des Färbebades betrug 5,3 bei Beendigung des Färbens.

Nach Neutralisieren des Färbebades durch Zugabe von verdünntem
 20 wässrigen Ammoniak wurde 1 kg synthetisches Fettungsmittel
 (hergestellt von Hoechst Co. und enthaltend 30 Gewichtsteile
 DERMINOLLIQUOR^R EMB, 40 Gewichtsteilen DERMINOLLIQUOR^R MF und
 40 Gewichtsteilen DERMINOLLIQUOR^R DF). Nach dem die gefärbte
 Schweinehaut der Fettungsbehandlung 1 Stunde bei 40°C
 25 unterworfen worden war, wurden 100 g Ameisensäure zugesetzt
 und die Schweinehaut 10 Minuten lang bei 25°C weiterbehandelt.

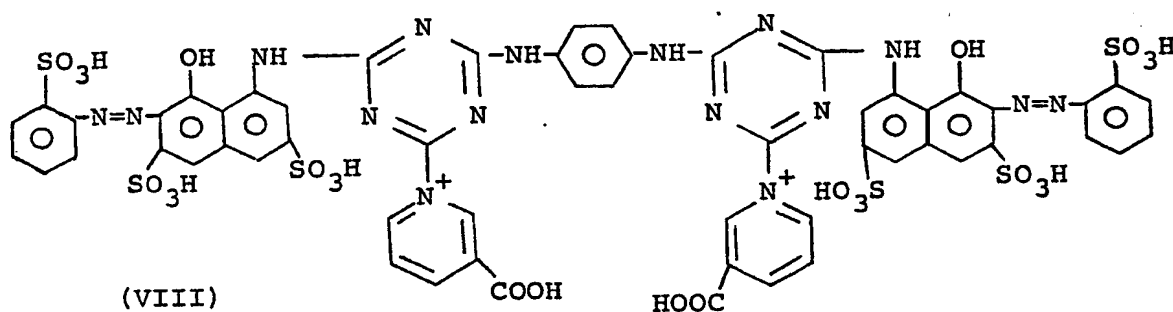
Die so behandelte Schweinehaut wurde in einem separaten Bad,
 das 100 g Ameisensäure enthielt, bei 25°C 10 Minuten lang
 30 behandelt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurde
 eine gelb gefärbte Schweinehaut erhalten.

Die so gefärbte Schweinehaut ergab die Beurteilung 7 beim
 Lichtechtheitstest gemäß Japanischen Industriestandards (JIS)
 35 L0842.

Bei Behandlung der so gefärbten Schweinehaut mit einer wässrigen 50%igen Lösung von Dimethylformamid über einen Zeitraum von 10 Minuten bei 95°C war der Abfall des Farbstoffes äußerst gering und die alkalische Schweißechtheit und Naßeichtheit der gefärbten Schweinehaut waren extrem gut. Darüber hinaus war der Farbton der gefärbten Schweinehaut sehr klar.

Beispiel 2

10 kg Rindshaut, die mit Chromsalzen gegerbt und einer Neutralisationsbehandlung unterworfen worden waren, wurden in 20 Liter eines wässrigen Färbebad gegeben, daß 300 g des Farbstoffes gemäß folgendes Formel (VIII) enthielt:



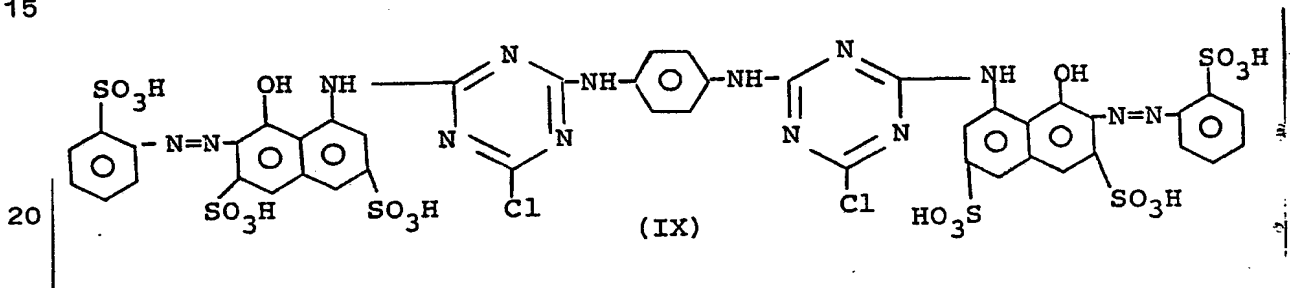
Die Temperatur des Färbebad wurde im Laufe von 35 Minuten auf 50°C erhöht. Das Färben der chromgegerbten Haut wurde in diesem Färbebad 50 Minuten lang bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach Neutralisieren des Färbebads durch Zugabe von verdünntem wässrigen Ammoniak wurde die gleiche Neutralisationsbehandlung, Fettungsbehandlung und Säurebehandlung

wie in Beispiel 1 mit der Rindshaut durchgeführt. Die so behandelte Rindshaut wurde mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Es wurde eine rot gefärbte Rindshaut erhalten. Die so gefärbte Rindshaut ergab die Beurteilung 5 beim Lichtecht-
5 heitstest gemäß JIS L0842. Bei Behandlung der so gefärbten Haut mit einer 50%igen wässrigen Lösung von Dimethylformamid (DMF) war der Abfall des Farbstoffes extrem gering und die Naechtheit der gefärbten Haut war extrem gut.

10 Der Farbstoff gemäß Formel (VIII), der in Beispiel 2 verwendet wurde, wurde wie folgt hergestellt.

22 kg des Farbstoffes gemäß folgender Formel (IX)

15

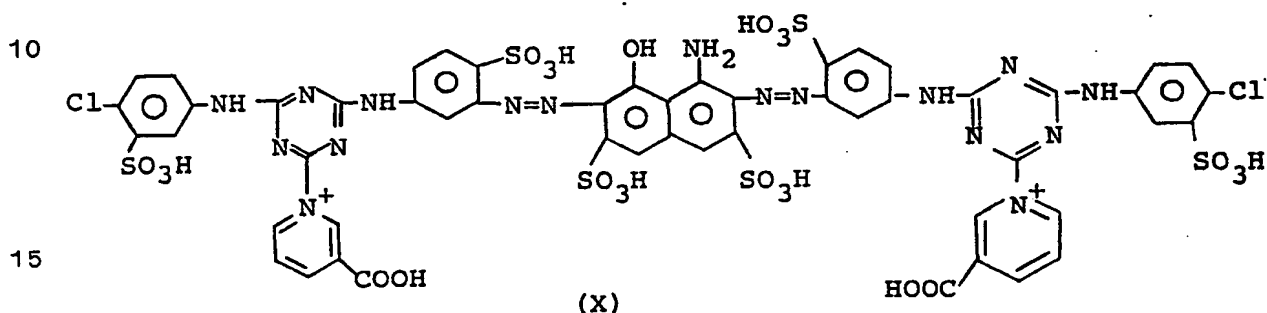


25

wurden in 300 kg Wasser gelöst. Zu der so hergestellten Lösung
30 wurden 70 kg Wasser, die 2 kg Natriumhydroxid und 6 kg Nikotinsäure enthielten, gegeben. Die gesamte Mischung wurde auf 80°C erwärmt. Nach Rühren der Mischung über einen Zeitraum von 16 Stunden bei dieser Temperatur wurde die Mischung einer Aussalzungsbehandlung unterworfen, so daß der Farbstoff gemäß
35 Formel (VIII) erhalten wurde.

Beispiel 3

10 kg Schafshaut, die mit Chromsalzen gegerbt und einer Neutralisationsbehandlung unterworfen worden waren, wurden in 25 Liter eines wässrigen Färbebades gegeben, das 400 g des Farbstoffes gemäß der Formel (X) enthielt:

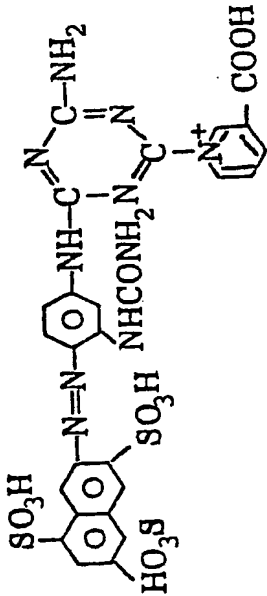
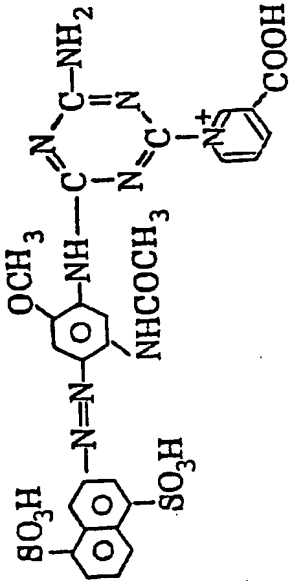
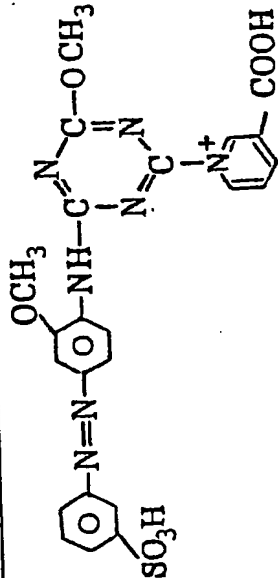


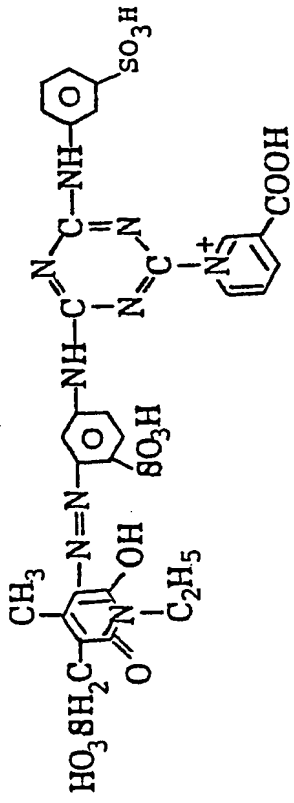
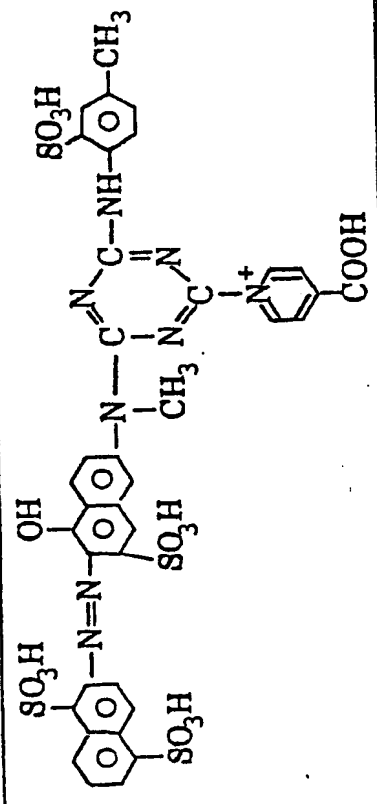
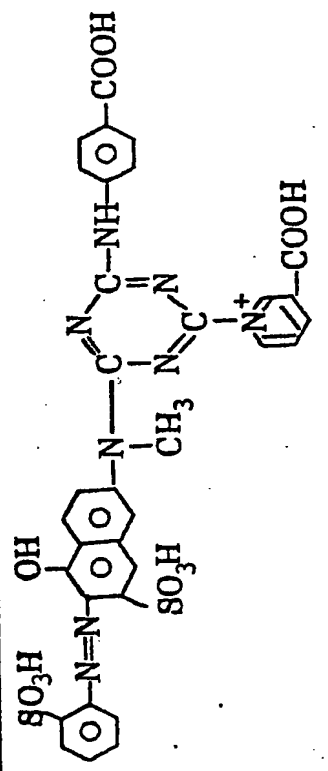
Die Schafshaut wurde in diesem Bad 60 Minuten lang bei 40°C gefärbt. Nach dem die so gefärbte Schafshaut derselben Neutralisationsbehandlung, Fettungsbehandlung und Säurebehandlung wie in Beispiel 1 unterworfen worden war, wurde sie mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurde eine blaue Schafshaut behalten. Die Lichtechtheit der so erhalten gefärbten Schafshaut war 4 gemäß JIS L 0842. Die Naßechtheit der gefärbten Schafshaut war extrem gut. Der Abfall des Farbstoffes von der gefärbten Schafshaut bei Behandlung mit einer 50%igen Lösung von DMF war extrem gering und der Farbton der gefärbten Schafshaut war sehr klar.

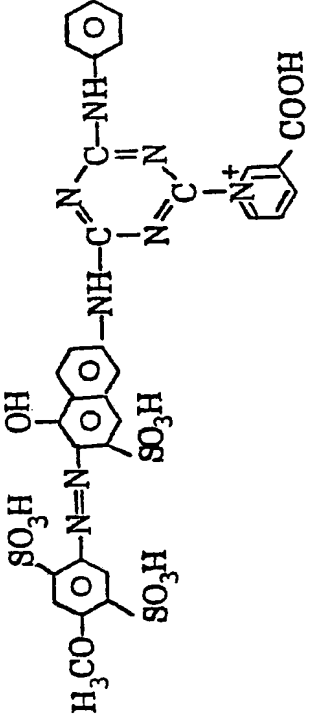
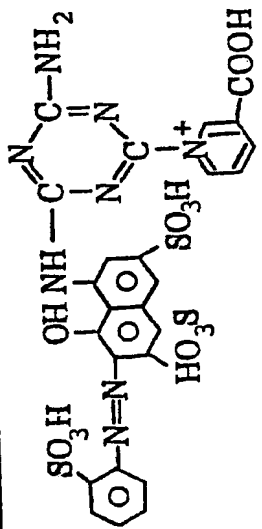
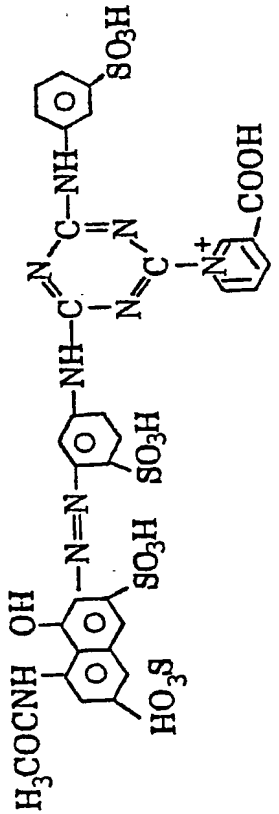
Beispiele 4 bis 136

Das Färben von Schweinehaut, die mit Chromsalzen gegerbt und einer Neutralisationsbehandlung unterworfen worden war, wurde
5 in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei jeweils einer der in den folgenden Tabellen wiedergegebenen Farbstoffe verwendet wurde. Nachdem die so gefärbte Schweinehaut der Fettungs- und Säurebehandlung unterworfen worden waren, wurde die gefärbte Schweinehaut mit der in der
10 folgenden Tabelle angegebenen Farbe erhalten. Jede der so erhaltenen gefärbten Schweinehäute besaß eine ausgezeichnete Lichtechtheit, alkalische Schweißechtheit und Naßechtheit in Verbindung mit einem sehr klaren Farbton.

| Bei- spiel | Struktur | Farbe |
|---------------|----------|-------|
| 4 | | gelb |
| 5 | | gelb |
| 6 | | gelb |

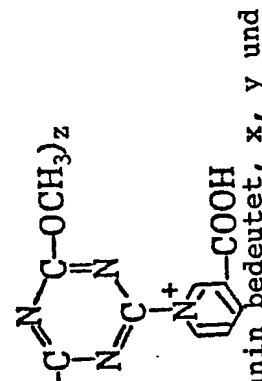
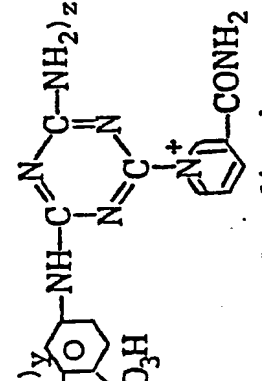
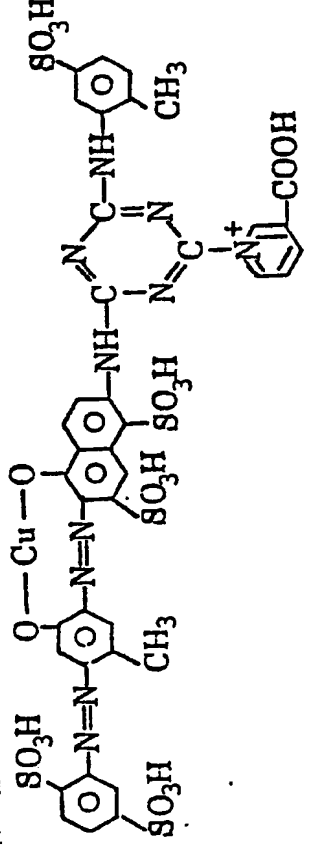
| | | |
|---|---|-----------------|
| 7 |  | gelb |
| 8 |  | rötlich gelb |
| 9 |  | gelb |

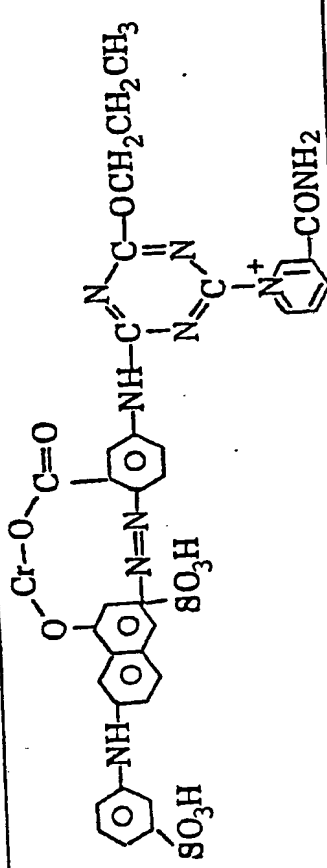
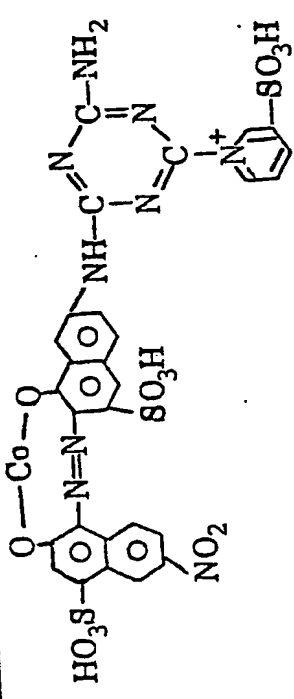
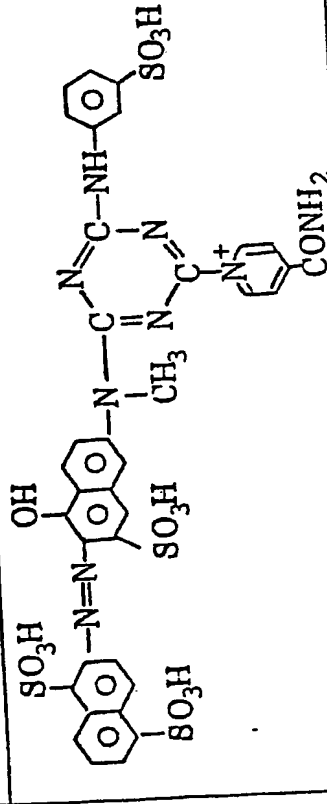
| | | |
|----|--|--------|
| 10 |  | gelb |
| 11 |  | orange |
| 12 |  | orange |

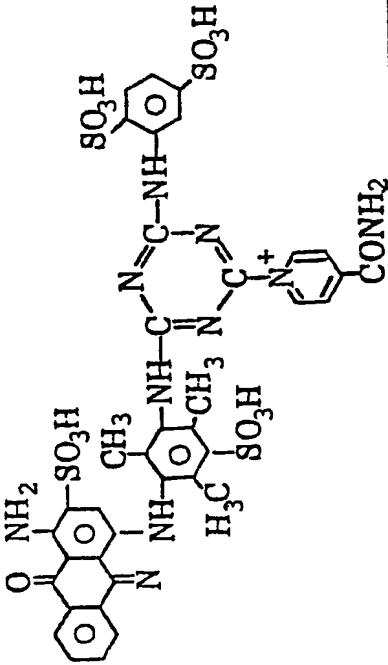
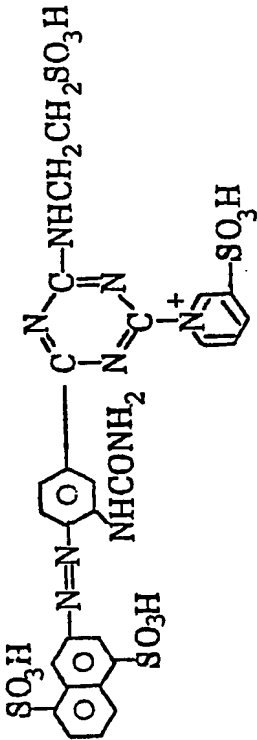
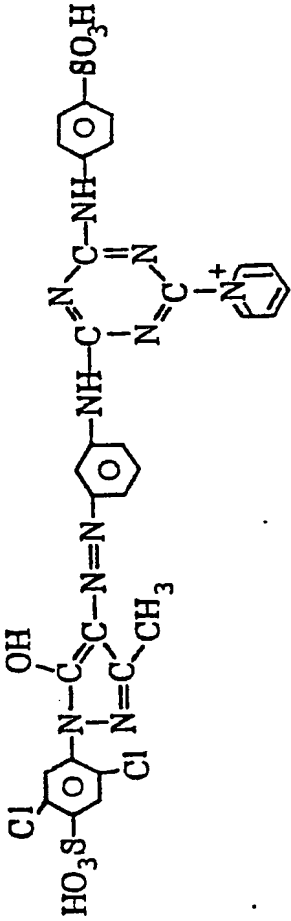
| | | |
|----|--|-------------------|
| 13 |  | scharlach- rot |
| 14 |  | rot |
| 15 |  | rot |

| | | |
|----|--|------|
| 16 | | rot |
| 17 | | rot |
| 18 | | blau |

| | | |
|----|--|------|
| 19 | | blau |
| 20 | | blau |
| 21 | | blau |

| | | |
|----|---|------------------|
| 22 | $\text{Pc} = \begin{cases} (\text{SO}_3\text{H})^x \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)^y \\ (\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(\text{OCH}_3)_z \end{cases}$  <p>(wobei Pc Cu-phthalocyanin bedeutet, x, y und z 0, 1, 2, 3 bzw. 4 sind und x + y + z = 4)</p> | grünlich blau |
| 23 | $\text{Pc} = \begin{cases} (\text{SO}_3\text{H})^x \\ (\text{SO}_2\text{NH}_2)^y \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)_z \end{cases}$  <p>(wobei Pc, x, y und z die oben angegebene Bedeutung haben)</p> | grünlich blau |
| 24 |  | blau |

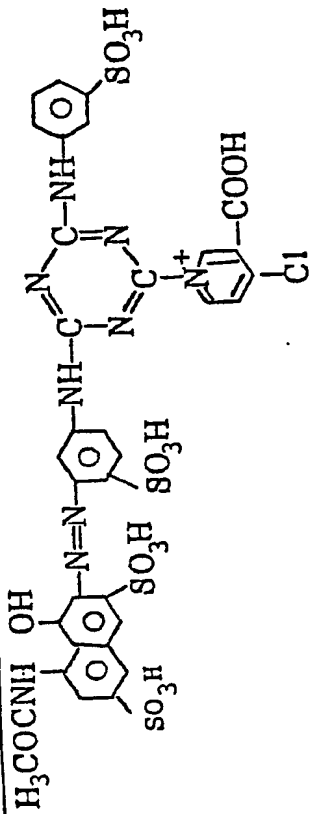
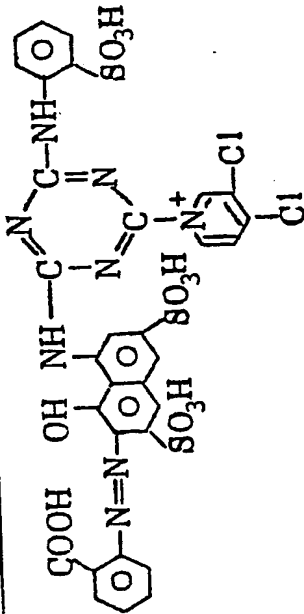
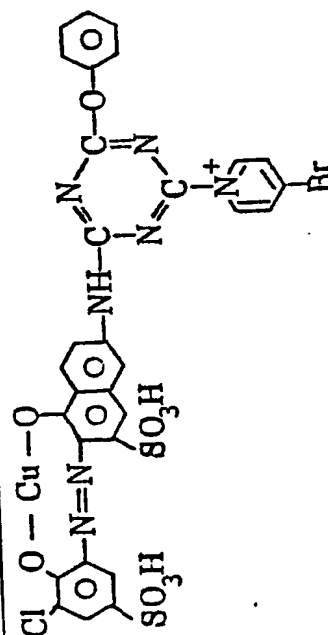
| | | |
|----|--|---------|
| 25 |  | braun |
| 26 |  | schwarz |
| 27 |  | orange |

| | | |
|----|---|------|
| 28 |  | blau |
| 29 |  | gelb |
| 30 |  | gelb |

| | | |
|----|--|-----------------|
| 31 | | gelb |
| 32 | | rötlich gelb |
| 33 | | rötlich gelb |

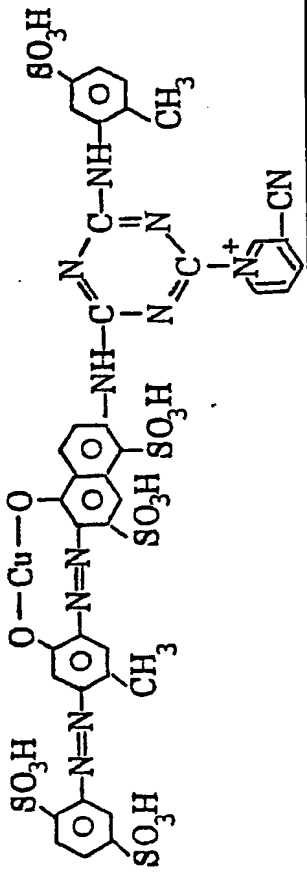
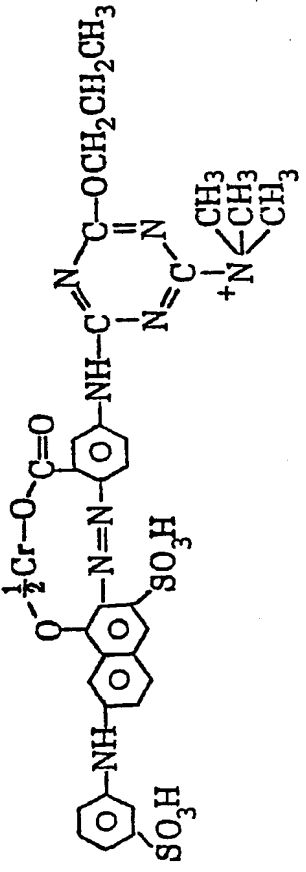
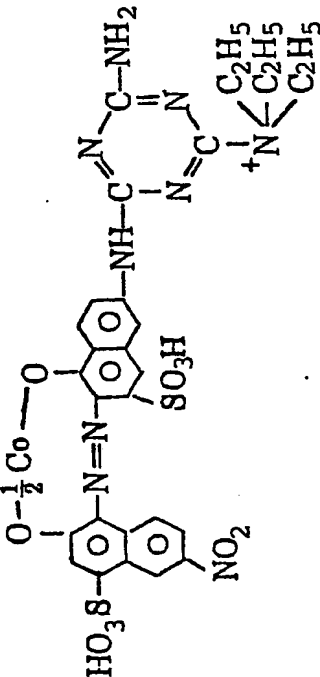
| | | |
|----|--|--------|
| 34 | | gelb |
| 35 | | gelb |
| 36 | | orange |

1

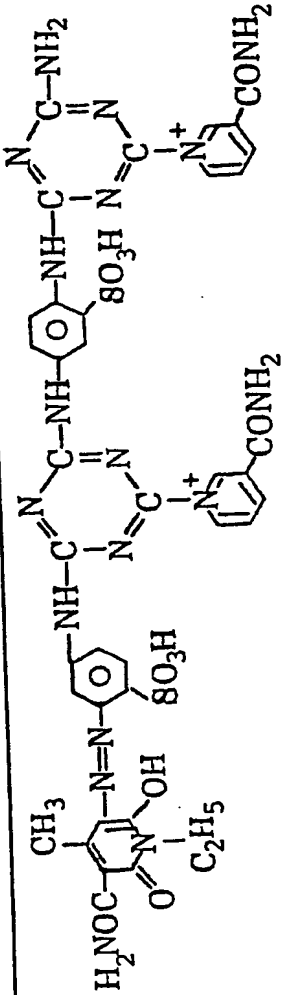
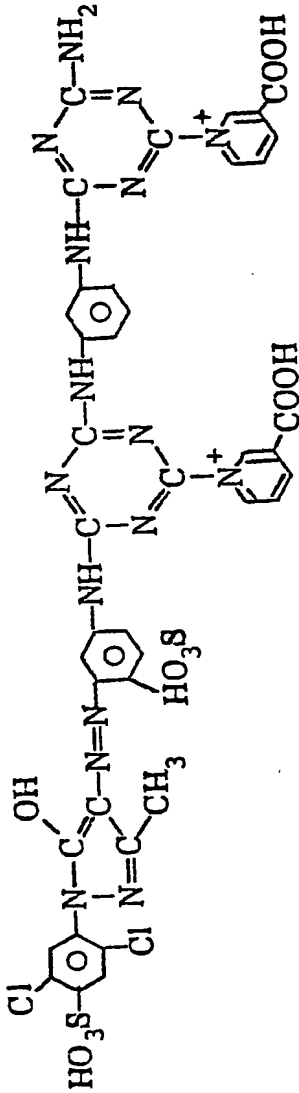
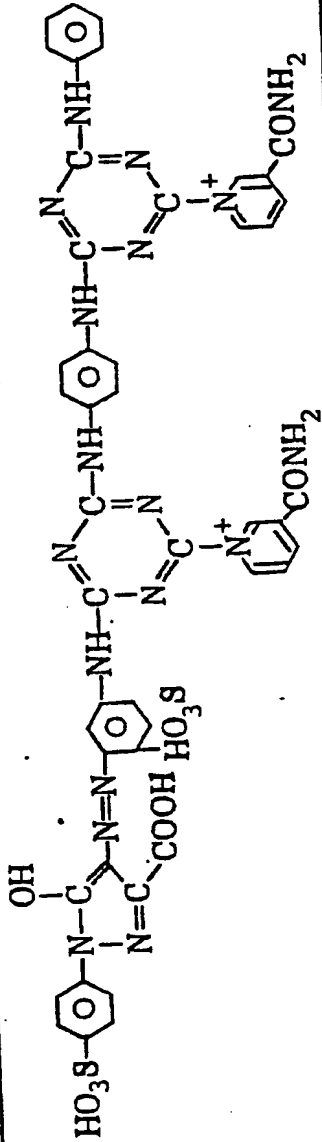
| | | |
|----|--|--------|
| 40 |  | rot |
| 41 |  | rot |
| 42 |  | violet |

| | | |
|----|--|-----------------|
| 43 | <chem>Nc1c2c(c3c1C(=O)c4ccccc4C3=O)cc(S(=O)(=O)O)c(C)c(Nc5cc(S(=O)(=O)O)cc(C)c5)c6nc7c(ncn7COCc8cc(Br)cc(Br)n8)c6</chem> | blau |
| 44 | <chem>Nc1c2c(c3c1C(=O)c4ccccc4C3=O)cc(S(=O)(=O)O)c(Nc5cc(S(=O)(=O)O)ccc5)c6nc7c(ncn7COCc8cc(C(=O)OC)ccn8)c6</chem> | blau |
| 45 | <chem>Nc1c2c(c3c1C(=O)c4ccccc4C3=O)cc(S(=O)(=O)O)c(S(=O)(=O)O)c(S(=O)(=O)O)c(Nc5cc(S(=O)(=O)O)ccc5)c6nc7c(ncn7COCc8cc(C(=O)OC)ccn8)c6</chem> | marine- blau |

| | |
|----|--|
| 46 | <p style="text-align: right;">blau</p> |
| 47 | <p style="text-align: right;">blau</p> |
| 48 | <p style="text-align: right;">blau</p> |

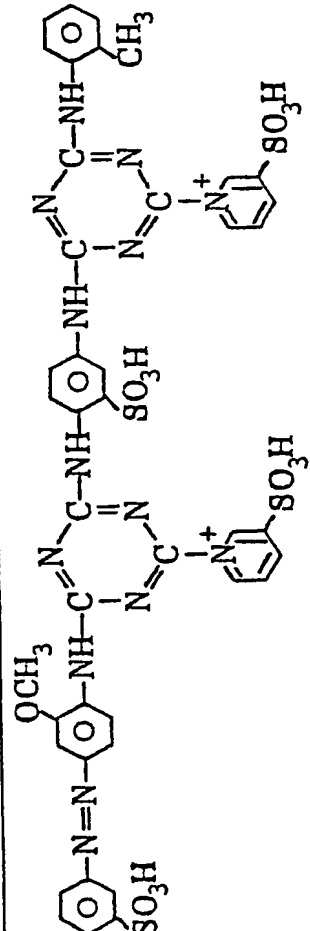
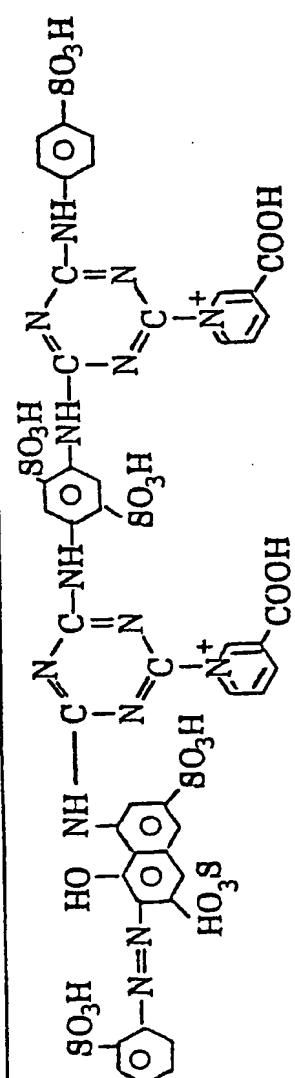
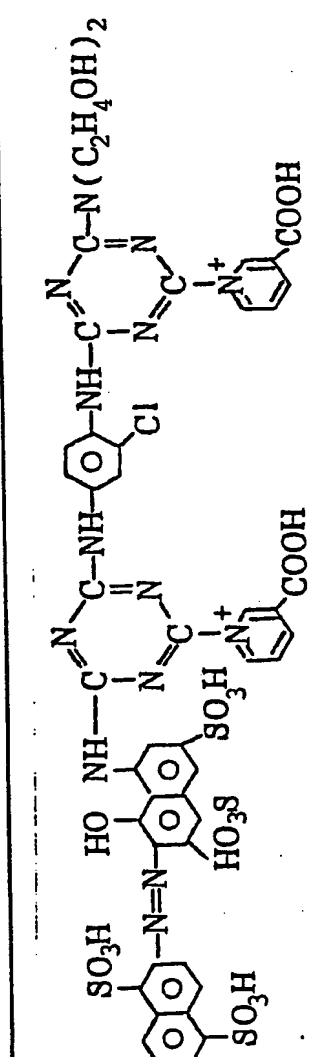
| | | |
|----|--|---------|
| 49 |  | blau |
| 50 |  | braun |
| 51 |  | schwarz |

3529294

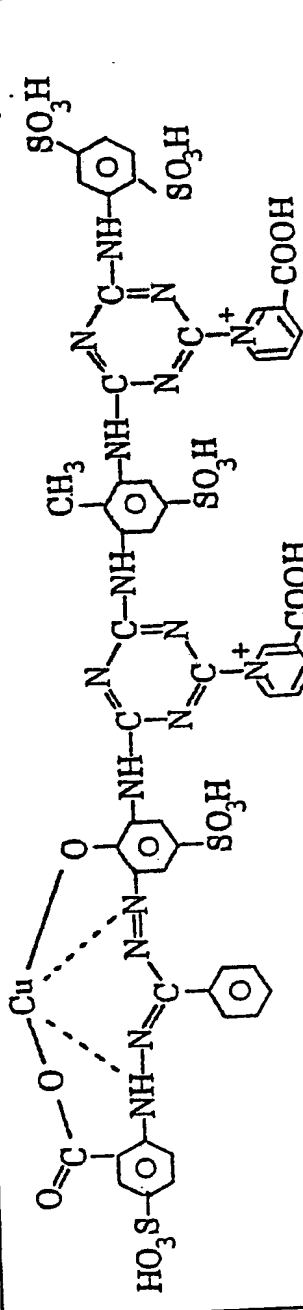
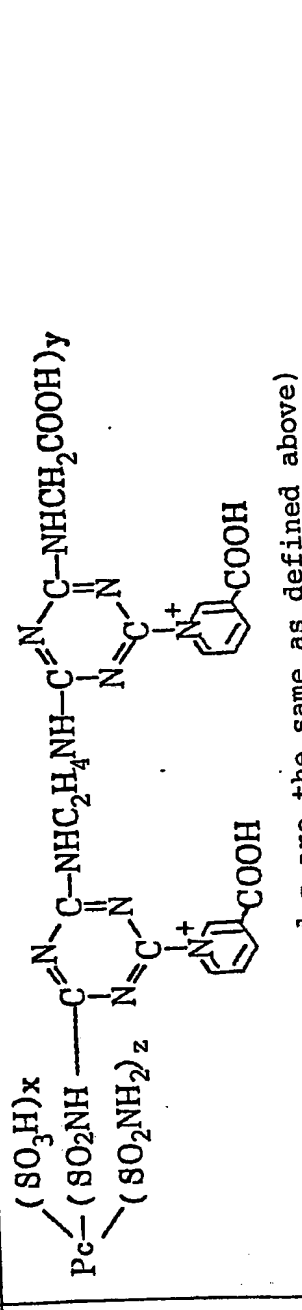
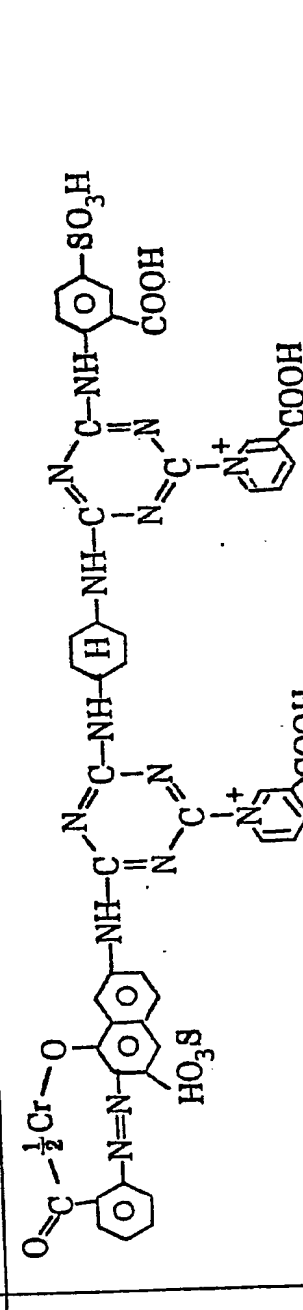
| | | |
|----|--|------|
| 52 |  | gelb |
| 53 |  | gelb |
| 54 |  | gelb |

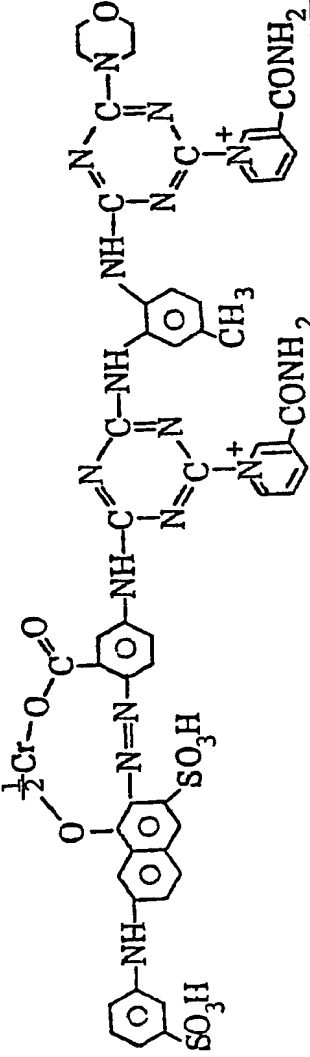
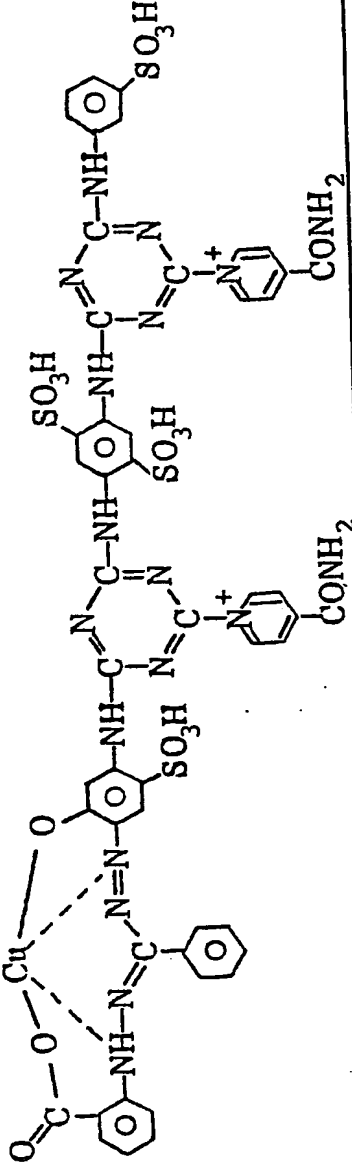
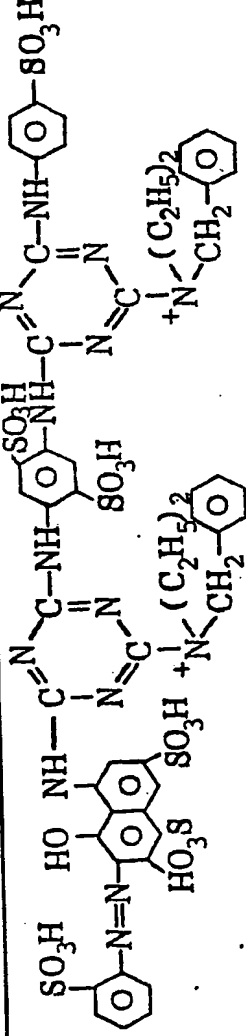
ORIGINAL INSPECTED

| | | |
|----|---|-----------------|
| 55 | <chem>O=S(=O)(O)c1ccc2c(c1)c(c3ccccc23)N=Nc4ccc(NC(=O)Nc5ncnc5Nc6ccc(NC(=O)Nc7ccccc7S(=O)(=O)O)c6)c8ccccc8[N+]1=CC=C(C(=O)O)N1</chem> | gelb |
| 56 | <chem>O=S(=O)(O)c1ccc2c(c1)c(c3ccccc23)N=Nc4ccc(NC(=O)Nc5ncnc5Nc6ccc(NC(=O)Nc7ccccc7S(=O)(=O)O)c6)c8ccccc8[N+]1=CC=C(C(=O)O)N1</chem> | gelb |
| 57 | <chem>O=S(=O)(O)c1ccc2c(c1)c(c3ccccc23)N=Nc4ccc(NC(=O)Nc5ncnc5Nc6ccc(NC(=O)Nc7ccccc7S(=O)(=O)O)c6)c8ccccc8[N+]1=CC=C(C(=O)O)N1</chem> | rötlich gelb |

| | | |
|----|------|---|
| 58 | gelb |  |
| 59 | rot |  |
| 60 | rot |  |

3529294

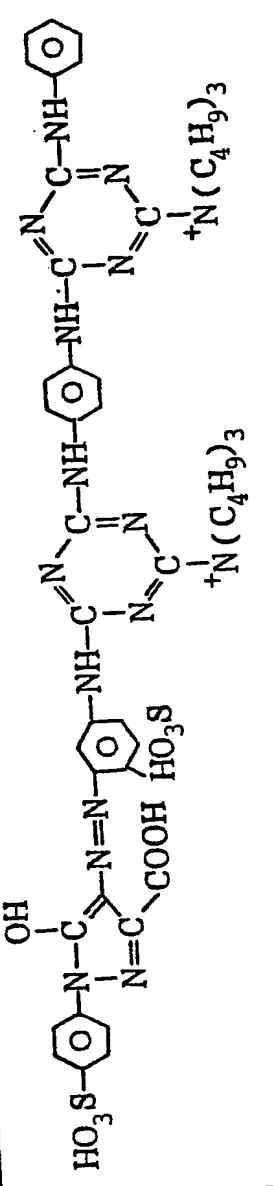
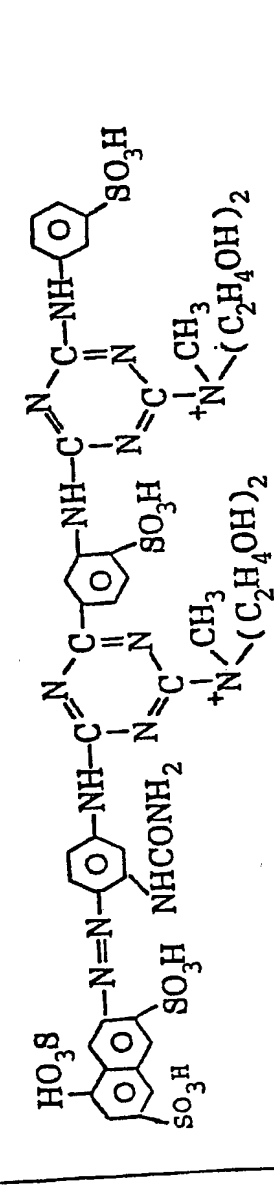
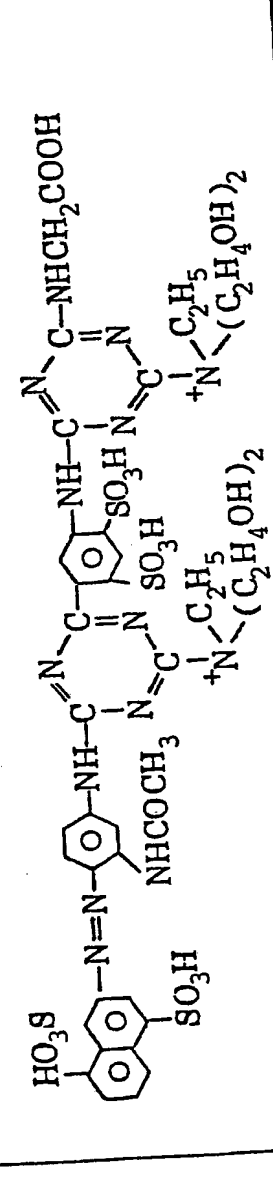
| | | |
|----|---|--------------|
| 61 |  | blau |
| 62 | <p>(SO₃H)_x Pc—(SO₂NH)_z—C—NHC₂H₄NH—C—NHCH₂COOH)_y</p>  <p>(wherein Pc, x, y and z are the same as defined above)</p> | grün blau |
| 63 |  | braun |

| | braun |
|----|---|
| 64 |  |
| 65 |  |
| 66 |  |

| | | |
|----|--|------|
| 67 | <p>Chemical structure 67: A complex molecule featuring a central triazine ring. One nitrogen of the triazine is connected to a 4-chlorophenyl group. Another nitrogen is connected to a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. The third nitrogen is connected to a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. The triazine ring is also substituted with a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group and a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. The triazine ring is also substituted with a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group and a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group.</p> | rot |
| 68 | <p>Chemical structure 68: A complex molecule featuring a central triazine ring. One nitrogen of the triazine is connected to a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. Another nitrogen is connected to a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. The third nitrogen is connected to a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. The triazine ring is also substituted with a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group and a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. The triazine ring is also substituted with a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group and a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group.</p> | blau |
| 69 | <p>Chemical structure 69: A complex molecule featuring a central triazine ring. One nitrogen of the triazine is connected to a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. Another nitrogen is connected to a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. The third nitrogen is connected to a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. The triazine ring is also substituted with a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group and a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group. The triazine ring is also substituted with a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group and a 4-((4-sulfamoylphenyl)hydrazono)phenyl group.</p> | blau |

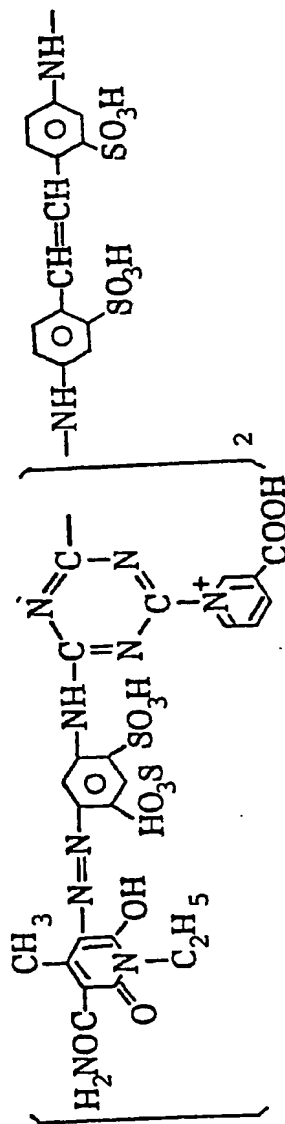
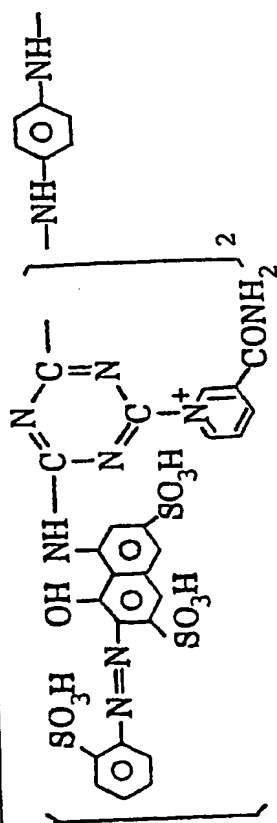
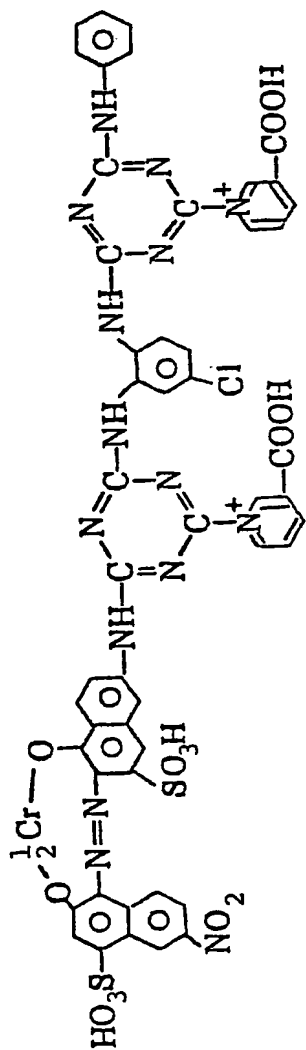
1

| | | |
|----|--|------|
| 70 | | blau |
| 71 | | blau |
| 72 | | gelb |

| | | |
|----|--|-----------------|
| 73 |  | gelb |
| 74 |  | rötlich gelb |
| 75 |  | gelb |

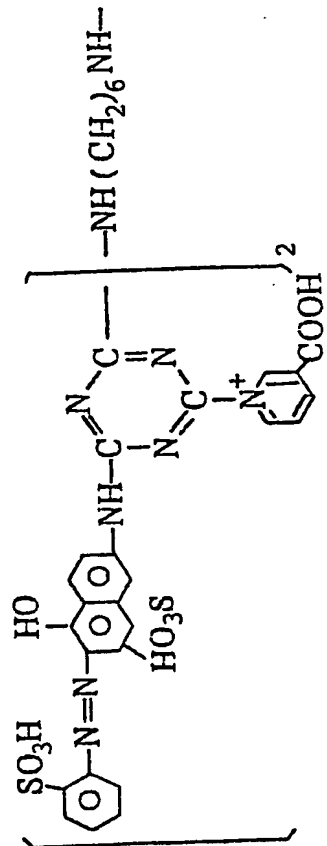
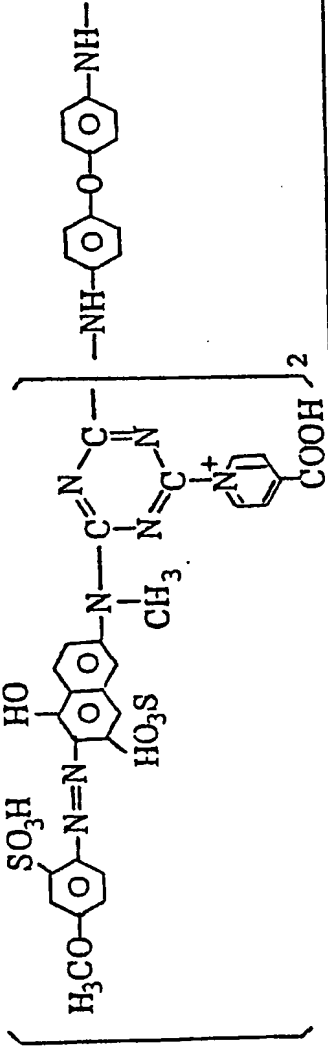
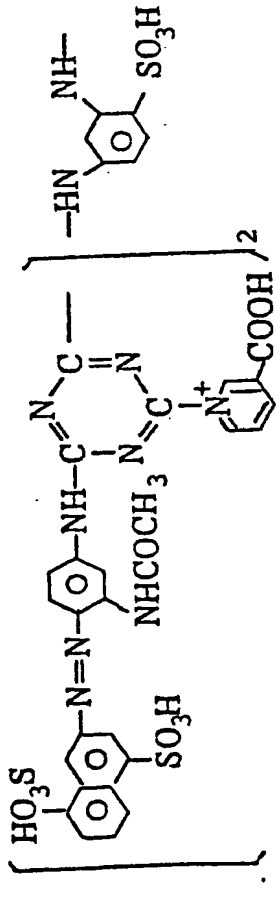
| | | |
|----|--|---------|
| 82 | | braun |
| 83 | | schwarz |
| 84 | | blau |

| 85 | schwarz |
|----|---------|
| 86 | rot |
| 87 | gelb |



3529294

54

| | | |
|----|---|-------------------|
| 88 |  | orange |
| 89 |  | scharlach- rot |
| 90 |  | gelb |

3529294

55

| | | |
|-----|---|------|
| 9 1 | <p>Chemical structure of compound 91: A repeating unit in brackets with a subscript 2. It features a central pyrazine ring. One nitrogen is connected to a 4-amino-2-phenylsulfamoylphenyl group. The other nitrogen is connected to a 4-sulfamoyl-2-phenylsulfamoylphenyl group. The pyrazine ring is also connected to a 4-sulfamoyl-2-phenylsulfamoylphenyl group. The pyrazine ring is also connected to a 4-sulfamoyl-2-phenylsulfamoylphenyl group.</p> | gelb |
| 9 2 | <p>Chemical structure of compound 92: A repeating unit in brackets with a subscript 2. It features a central pyrazine ring. One nitrogen is connected to a 4-amino-2-methylphenyl group. The other nitrogen is connected to a 4-sulfamoyl-2-phenylsulfamoylphenyl group. The pyrazine ring is also connected to a 4-sulfamoyl-2-phenylsulfamoylphenyl group. The pyrazine ring is also connected to a 4-sulfamoyl-2-phenylsulfamoylphenyl group.</p> | gelb |
| 9 3 | <p>Chemical structure of compound 93: A repeating unit in brackets with a subscript 2. It features a central pyrazine ring. One nitrogen is connected to a 4-amino-2-phenylsulfamoylphenyl group. The other nitrogen is connected to a 4-sulfamoyl-2-phenylsulfamoylphenyl group. The pyrazine ring is also connected to a 4-sulfamoyl-2-phenylsulfamoylphenyl group. The pyrazine ring is also connected to a 4-sulfamoyl-2-phenylsulfamoylphenyl group.</p> | rot |

| | | |
|----|--|--------|
| 94 | | rot |
| 95 | | gelb |
| 96 | | orange |

| | | |
|----|--|-------------------|
| 97 | | Scharlach- rot |
| 98 | | gelb |
| 99 | | gelb |

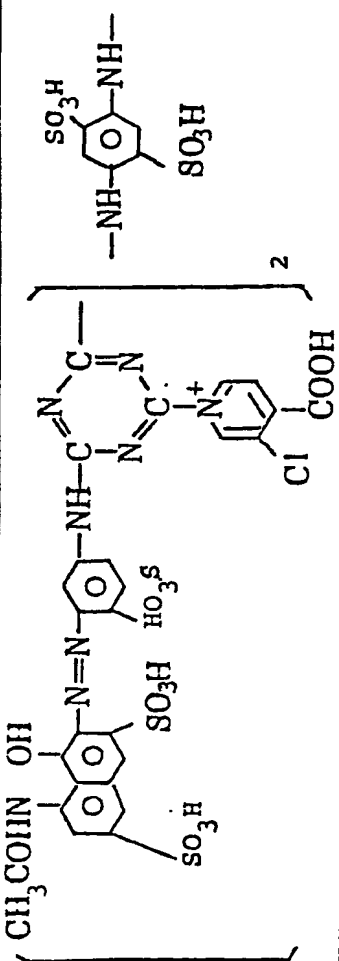
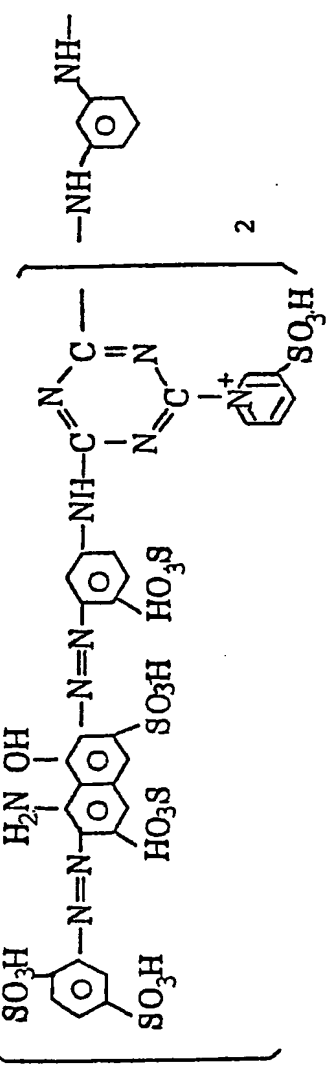
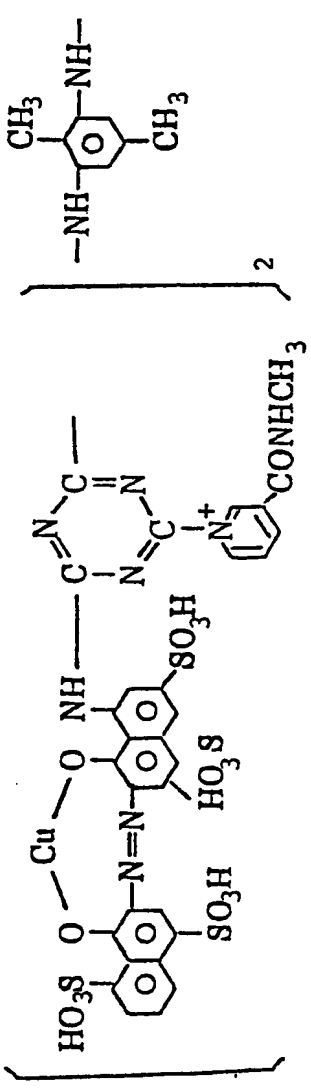
ORIGINAL INCLOSURE

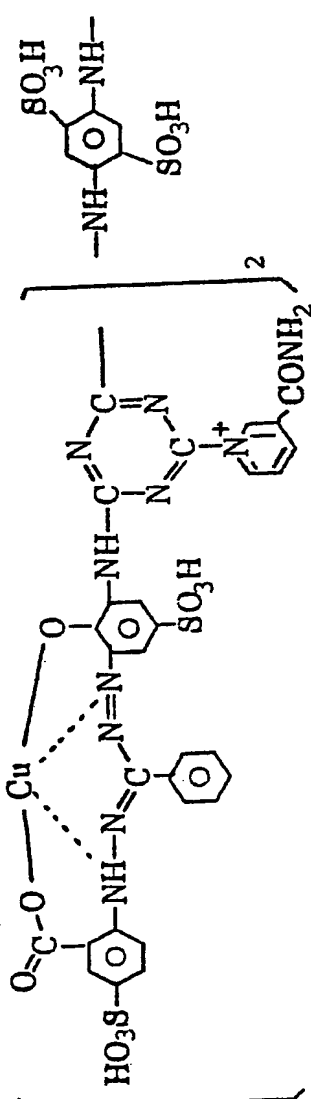
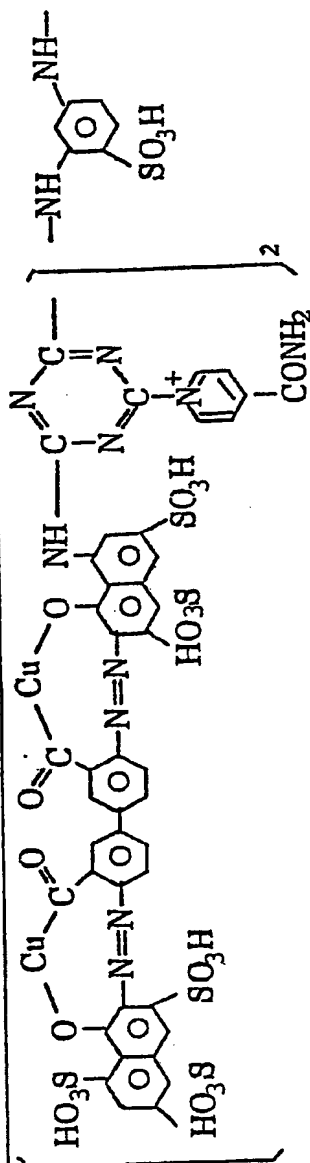
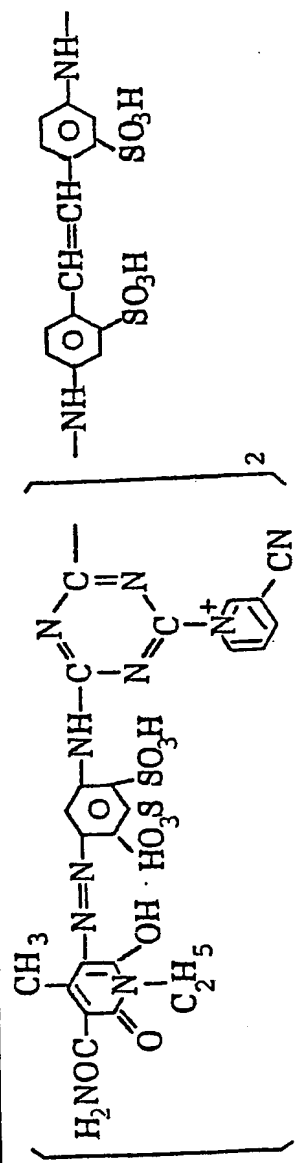
| | | |
|-----|--|-----------------|
| 100 | | gelb |
| 101 | | rötlich gelb |
| 102 | | rötlich gelb |

| | | |
|-----|--|-----------------|
| 103 | <p>Chemical structure of compound 103: A central pyrazine ring with a 4-sulfamoylphenyl group at position 2, a 4-(4-methylphenylamino)phenyl group at position 3, and a 4-(4-methylphenylamino)phenyl group at position 5. The pyrazine ring is enclosed in brackets with a subscript 2.</p> | rötlich gelb |
| 104 | <p>Chemical structure of compound 104: A central pyrazine ring with a 4-sulfamoylphenyl group at position 2, a 4-(4-carboxyphenylamino)phenyl group at position 3, and a 4-(4-carboxyphenylamino)phenyl group at position 5. The pyrazine ring is enclosed in brackets with a subscript 2.</p> | rot |
| 105 | <p>Chemical structure of compound 105: A central pyrazine ring with a 4-sulfamoylphenyl group at position 2, a 4-(4-carboxyphenylamino)phenyl group at position 3, and a 4-(4-carboxyphenylamino)phenyl group at position 5. The pyrazine ring is enclosed in brackets with a subscript 2.</p> | rot |

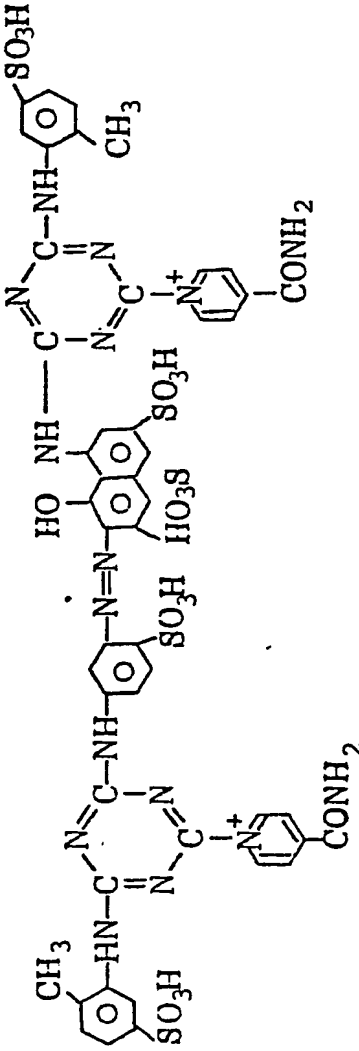
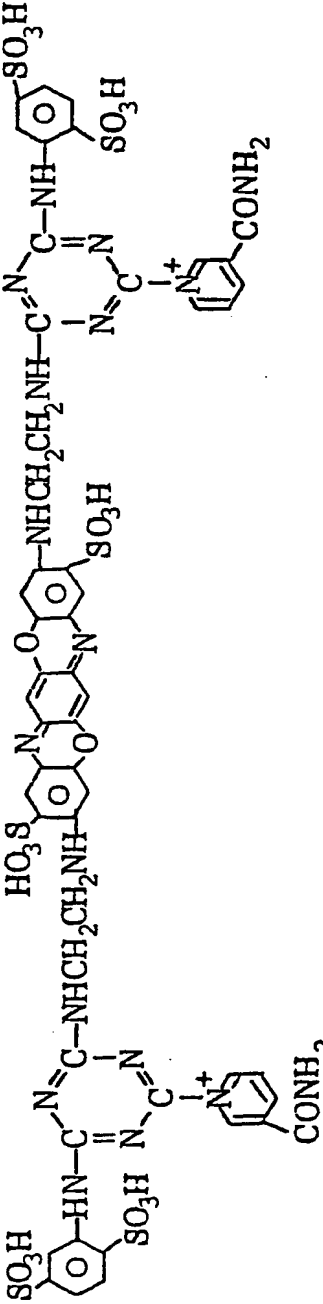
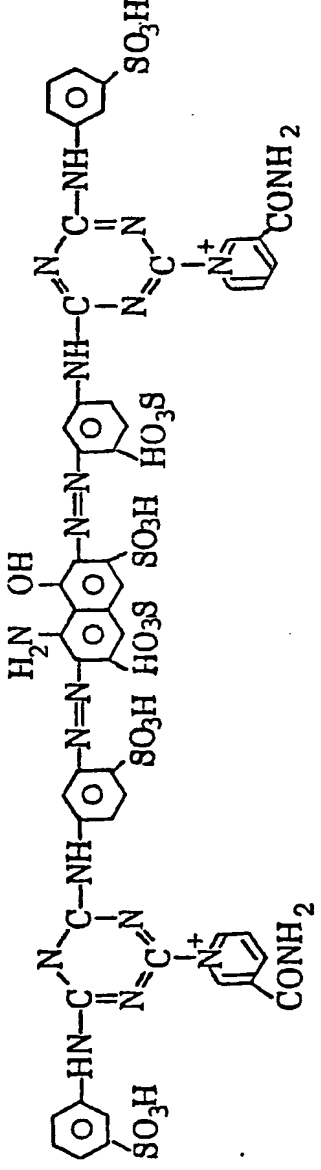
| | | |
|-----|--|-------------------|
| 106 | | violett |
| 107 | | violett |
| 108 | | scharlach- rot |

| | | |
|-----|---|-----|
| 109 | <chem>Nc1ccc(NC2=NC3=C(N=CN3C4=CC(=CC=C4)O(S(=O)(=O)O)S(=O)(=O)O)C5=CC(=CC=C5)O)cc2</chem> | rot |
| 110 | <chem>Nc1ccc(NC2=NC3=C(N=CN3C4=CC(=CC=C4)O(S(=O)(=O)O)S(=O)(=O)O)C5=CC(=CC=C5)Br)cc2</chem> | rot |
| 111 | <chem>Nc1ccc(NC2=NC3=C(N=CN3C4=CC(=CC=C4)O(S(=O)(=O)O)S(=O)(=O)O)C5=CC(=CC=C5)Br)cc2</chem> | rot |

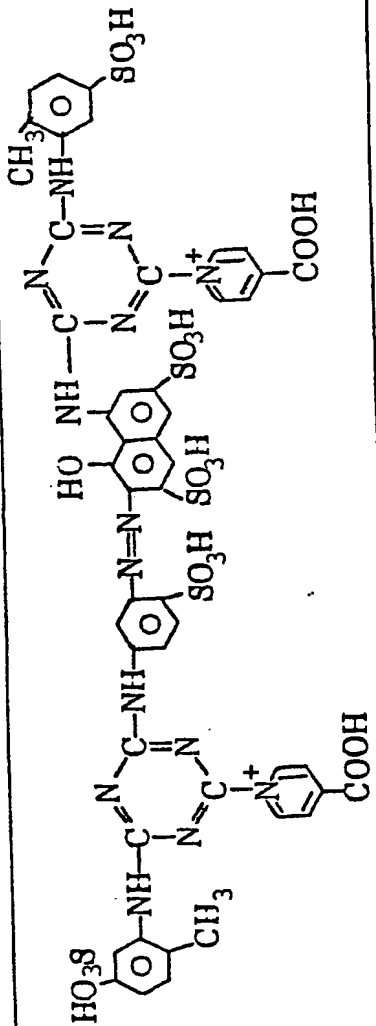
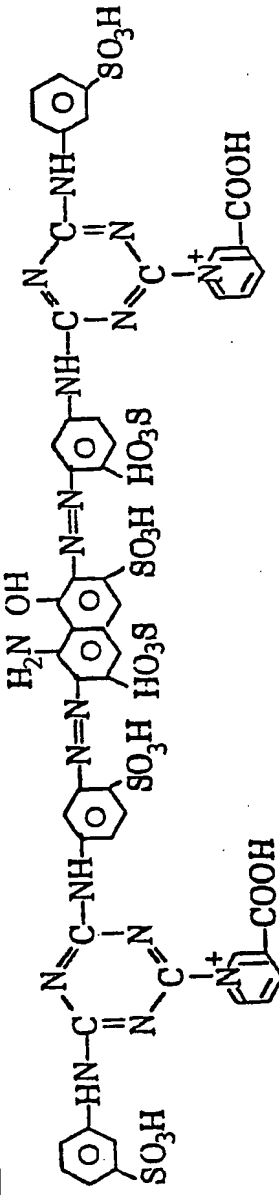
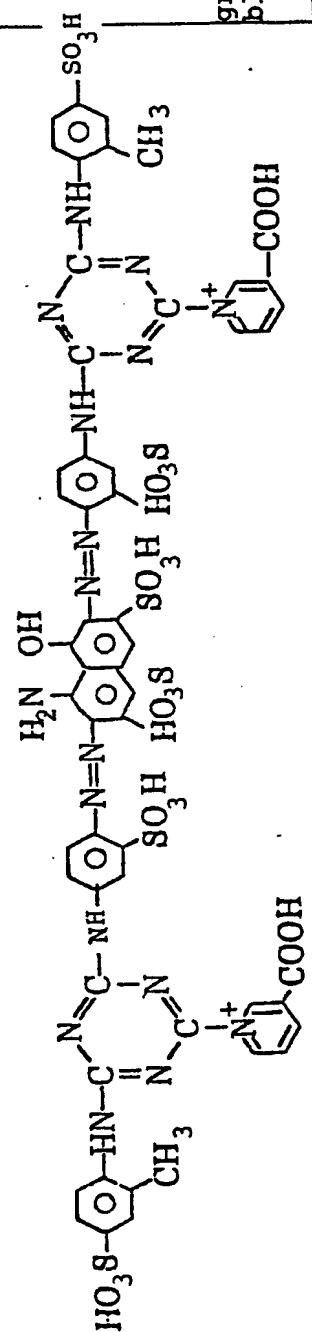
| | | |
|-----|--|------|
| 112 |  <p>Chemical structure 112: A complex molecule featuring a central pyrazine ring. It is substituted with a 4-sulfamoylphenyl group, a 4-sulfamoylphenyl group, a 4-sulfamoylphenyl group, and a 4-sulfamoylphenyl group. The structure is shown with a subscript 2, indicating it is a dimer or a repeating unit.</p> | rot |
| 113 |  <p>Chemical structure 113: A complex molecule featuring a central pyrazine ring. It is substituted with a 4-sulfamoylphenyl group, a 4-sulfamoylphenyl group, a 4-sulfamoylphenyl group, and a 4-sulfamoylphenyl group. The structure is shown with a subscript 2, indicating it is a dimer or a repeating unit.</p> | blau |
| 114 |  <p>Chemical structure 114: A complex molecule featuring a central pyrazine ring. It is substituted with a 4-sulfamoylphenyl group, a 4-sulfamoylphenyl group, a 4-sulfamoylphenyl group, and a 4-sulfamoylphenyl group. The structure is shown with a subscript 2, indicating it is a dimer or a repeating unit.</p> | rot |

| | | |
|-----|--|------|
| 115 |  | blau |
| 116 |  | blau |
| 117 |  | gelb |

| | | |
|-------|---|-----------------|
| 1 2 1 | <p>Chemical structure 121: A complex molecule featuring a central pyrazole ring substituted with a 4-sulfamoylphenyl group, a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group, and a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group. It also features a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group and a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group.</p> | marine- blau |
| 1 2 2 | <p>Chemical structure 122: A complex molecule featuring a central pyrazole ring substituted with a 4-sulfamoylphenyl group, a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group, and a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group. It also features a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group and a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group.</p> | marine- blau |
| 1 2 3 | <p>Chemical structure 123: A complex molecule featuring a central pyrazole ring substituted with a 4-sulfamoylphenyl group, a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group, and a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group. It also features a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group and a 4-(4-sulfamoylphenyl)-2-amino-5-hydroxyphenyl group.</p> | gelb |

| 1 2 4 | rot | blau | marine- blau |
|-------|--|--|---|
| |  |  |  |

| | | |
|-----|--|-----------------|
| 127 | | grün |
| 128 | | marine- blau |
| 129 | | marine- blau |

| | |
|-----|--|
| 118 |  <p>rot</p> |
| 119 |  <p>marine- blau</p> |
| 120 |  <p>grün- blau</p> |

| | | |
|-----|--|-----------------|
| 127 | | grün |
| 128 | | marine- blau |
| 129 | | marine- blau |

| | |
|-----|--------------|
| 133 | <p>gelb</p> |
| 134 | <p>braun</p> |

| | | |
|-----|-----------|---------|
| 135 | <p>Cr</p> | schwarz |
| 136 | <p>Co</p> | schwarz |

3529294

- 71 -

Beispiel 137

Bei der Verfahrensweise gemäß Beispiel 1 wurde die Schweine-
haut nach der Behandlung der gefärbten Schweinehaut mit
5 Ameisensäure einer Nachbehandlung über einen Zeitraum
von 10 Minuten bei 40°C in einem Bad unterworfen, das
durch Auflösen von 100 g eines Polymeren vom Salzsäuresalz
von Diallylamin (durchschnittliches Molekulargewicht etwa
3000) in 30 Litern warmem Wasser hergestellt worden war.
10 Die so behandelte Schweinehaut wurde getrocknet und es
wurde eine nachbehandelte gelbe Schweinehaut erhalten.

Die so erhaltene Schweinehaut ergab die Beurteilung 7
beim Lichtechtheitstest gemäß JIS L 0842. Beim alkalischen
15 Schweißechtheitstest gemäß JIS L0848 wurde keine Farbver-
änderung der gefärbten Schweinehaut beobachtet und die
gefärbte Schweinehaut ergab keine Flecken auf Baumwolle
und Wolle.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.